DIE NATURWISSENSCHAFTEN

16. Jahrgang | 19. Oktober 1928 | Heft 42

Die physikalischen Grundlagen der Elektrobiologie.

Von R. FÜRTH, Prag.

Die folgenden Ausführungen versuchen die moderne physikalische Betrachtungsweise auf die Biologie zu übertragen, wobei betont werden möge, daß der Verfasser als Physiker seine Überlegungen ausschließlich auf die physikalische Seite des Problems beschränken muß[1].

Wir gehen bei unseren Betrachtungen von der Atomphysik aus, die die Behauptung aufstellt, daß die Atome der materiellen Körper und daher auch diese selbst aus zwei Arten elementarer Teilchen, den positiven Protonen und den negativen Elektronen, zusammengesetzt sind und daß daher letzten Endes alle Kräfte, die in den materiellen Körpern wirksam sind, sich auf die Kräfte des die Elementarteilchen umgebenden elektromagnetischen Feldes zurückführen lassen; daher müssen sich alle physikalischen und chemischen Erscheinungen auf die Gesetze des Elektromagnetismus zurückführen lassen. Die moderne Atomphysik beseitigt auch den alten Gegensatz zwischen Kraft und Stoff, indem sie die Trägheit der Elementarteilchen und damit die Trägheit der Materie überhaupt nach bekannten Sätzen der Elektrodynamik auf die Wirkung ihres elektromagnetischen Feldes zurückführt. Kraft und Stoff fallen demnach in eines, das elektromagnetische Feld, zusammen. Die materiellen Körper unterscheiden sich von einem immateriellen Ding, wie etwa einem Strahlungsfelde, nur dadurch, daß ihre Struktur, die bei beiden durch elektrische und magnetische Feldstärke als Funktionen von Ort und Zeit beschrieben wird, eine gewisse Stabilität und zeitliche Konstanz aufweist; dies ist überhaupt eine notwendige Bedingung dafür, daß man individuelle Körper als solche erkennen kann. Die Elementarteilchen befinden sich also in ihnen in einem gewissen Gleichgewicht, das vornehmlich durch ihre COULOMBschen Anziehungs- und Abstoßungskräfte bedingt ist.

Nun wissen wir aus der Potentialtheorie, daß sich in einem solchen elektrisch neutralen System beim ausschließlichen Wirken elektrostatischer Kräfte die Teilchen vollkommen zusammenballen müßten, was der Erfahrung widerspricht. Es handelt sich aber hier, wie sich aus den Diskussionen über die Entstehung der Spektren herausgestellt hat, um ein dynamisches Gleichgewicht, wobei die Teilchen sich periodisch mit sehr großer Geschwindigkeit in geschlossenen Bahnen bewegen, so daß ihre beobachtbaren elektromagnetischen Felder makroskopisch als konstant gelten können.

In einem aus Atomen zusammengesetzten materiellen Körper bewirken dieselben Kräfte auch dann, wenn die Atome als Ganzes in Ruhe sind, die Herausbildung eines statischen Gleichgewichts zwischen ihnen: es entsteht ein Krystallgitter. Da jeder feste Körper entweder ein Krystall oder ein Aggregat von Krystallen ist und die Form des Krystallgitters durch die in ihm wirkenden elektrischen Felder bestimmt ist, sehen wir, daß diese auch die Struktur der festen Körper definieren.

Beschreiben die Atome um ihre Gleichgewichtsorte im Gitter keine periodische Bahnen, was wegen ihrer Wärmebewegung oberhalb des absoluten Nullpunktes stets der Fall ist, so stellt dieser Zustand wieder ein dynamisches Gleichgewicht dar. Wird die Temperatur und damit die Bewegungsenergie zu groß, so kann es dennoch zur Ausbildung eines „statistischen" Gleichgewichts kommen, bei dem die Atome durch ihre unregelmäßigen Bewegungen keine Struktur zustande kommen lassen, was bei den in der Regel amorphen Flüssigkeiten und Gasen der Fall ist. Zwischen dem Strukturzustand der Festkörper, dem amorphen Zustand der Flüssigkeiten und Gase, gibt es eine kontinuierliche Reihe von Zwischenstadien, so z. B. die krystallinen Flüssigkeiten und die Kolloide.

Wir sehen also, daß in jedem strukturierten Körper elektrische Felder oder Potentialdifferenzen zwischen seinen einzelnen Punkten auftreten, daß also das Potential von Punkt zu Punkt verschieden ist. Diese Potentiale bleiben erhalten und verursachen also keine Ströme, da es sich hier um ein dynamisches Gleichgewicht handelt, zu dessen Zustandekommen gerade diese sich nicht ausgleichenden Potentiale nötig sind.

Wir wollen hieraus eine für das Folgende wichtige Folgerung ziehen. Wir betrachten zu diesem Zwecke zwei sich nicht berührende materielle Systeme A und B, die beide einzeln im Gleichgewicht stehen sollen. Bringen wir sie miteinander in Berührung, so daß sie nunmehr ein gemeinsames System $(A\,B)$ bilden, so wird sich in dem neuen System im allgemeinen ein neues Gleichgewicht einstellen, was offenbar mit einer Änderung der Potentialdifferenzen zwischen A und B verbunden ist. Bezeichnen wir nun als Potential eines Systems den makroskopisch meßbaren Mittelwert der Potentiale seiner Atomstruktur gegen einen willkürlichen Nullpunkt und war in diesem Sinne die Potentialdifferenz zwischen A und B vor der Berührung gleich Null, dann wird sich nach der Berührung, nach Verlauf einer gewissen Zeit, die zur Herstellung des neuen Gleichgewichts genügt, zwischen ihnen eine charakte-

[1] Eine ausführlichere Darlegung hat der Verfasser in den Erg. Physiol. **27**, 864, gegeben.

ristische Potentialdifferenz einstellen, die sich *nicht* von selbst ausgleichen kann. Ändert man die Potentialdifferenz z. B. durch Zuführung elektrischer Ladungen auf A und B, so stellt sich nach Aufhören der Störung das Gleichgewicht „von selbst" wieder dadurch ein, daß ein elektrischer Strom zwischen A und B fließt.

Sind beispielsweise A und B zwei verschiedene Atome, dann bildet sich das Gleichgewicht zwischen ihnen durch Elektronenaustausch aus, wobei sie sich entgegengesetzt aufladen: sie verwandeln sich in Ionen. In der Tat wissen wir, daß überall, wo in einem System Atome verschiedener Art im Gleichgewicht vereinigt sind, sie sich im ionisierten Zustande befinden, so z. B. in den Krystallgittern der festen Körper, in den Molekülen der Flüssigkeiten, Gase und Lösungen. Die zwischen den Ionen im Gleichgewichtszustande offenbar bestehenden Potentialdifferenzen erzeugen Feldkräfte, die sich makroskopisch einerseits als Kohäsionskräfte, anderseits als chemische oder Valenzkräfte äußern.

Sind A und B homogene, voneinander verschiedene Körper, so stellt sich zwischen ihnen ebenfalls durch Elektronen- oder Ionenaustausch eine Gleichgewichtspotentialdifferenz ein, die nur durch äußere Einflüsse gestört werden kann und die man Kontaktpotentialdifferenz nennt. Je nachdem, ob es sich um Elektronen- oder Ionenleiter (Leiter erster oder zweiter Klasse) handelt, nennt man ihre Kontaktpotentiale Voltapotentiale (zwischen Elektronenleitern), galvanische Potentiale (zwischen Elektronen- und Ionenleitern). Kontaktpotentiale zwischen Ionenleitern könnte man zweckmäßigerweise als Nernstpotentiale bezeichnen. Die Isolatoren, die als Leiter mit geringer Leitfähigkeit unter eine dieser Gruppen gehören, kann man auch gesondert betrachten und ihre Kontaktpotentiale nach einem Vorschlag von BOLTZMANN „Guerickismus" nennen. Die Gesetzmäßigkeiten der Kontaktpotentiale sind trotz ihrer fundamentalen Wichtigkeit bis jetzt nur mangelhaft erforscht, mit Ausnahme des Gebietes der Nernstpotentiale, das durch das bekannte Gesetz der Konzentrationsketten von NERNST beherrscht wird; man darf es jedoch auf andere Kontaktpotentiale nicht anwenden, was namentlich von Biologen oft versehentlich gemacht wird. Empirisch ist ferner für den Guerickismus die Gültigkeit des Ladungsgesetztes von COEHN festgestellt, während über Voltaismus und Galvanismus noch recht wenig bekannt ist.

In einem dispersen System, das aus verschiedenartigen, miteinander in Berührung stehenden „Phasen" zusammengesetzt ist, bestehen also im Zustande des Gleichgewichts in jeder Grenzschicht Potentialdifferenzen, also starke elektrische Felder, die für ihr physikalisches Verhalten, die Capillaritätserscheinungen, verantwortlich sind. Die materielle Struktur der dispersen Systeme, insbesondere der Kolloide, ist also stets durch ihre elektrische Struktur bedingt, die bei ihrer Herstellung entsteht und sich bei jeder Änderung der mechanischen oder chemischen Struktur des Systems mitverändert.

Bei der Einstellung des Gleichgewichts, das durch ein Minimum der potentiellen Energie gekennzeichnet ist, wird es infolge der Entstehung von kinetischer Energie zu einer Bewegung der Elektronen und Ionen, also zum Fließen von elektrischen Strömen kommen. Damit sich diese nach außen bemerkbar machen können, dürfen sie sich in ihren Wirkungen nicht gegenseitig aufheben, d. h. sie müssen eine „Kette" voneinander berührenden Körpern in einem bestimmten Sinne durchlaufen. Überläßt man die Kette sich selbst, so wird sich nach einer gewissen Zeit das Gleichgewicht einstellen und der Strom zu fließen aufhören. Ist diese Zeit genügend groß, dann kann man der Kette eine Zeitlang annähernd konstante Ströme entnehmen, was z. B. bei den galvanischen Elementen und den Konzentrationselementen der Fall ist. Zerstört man aber das Gleichgewicht immer wieder, dann kann man den Strom beliebig lange aufrecht erhalten, wie es z. B. in Ketten von festen Leitern bei der Stromerzeugung durch Reibung (Reibungselektrizität), durch Druck (Piezoelektrizität) oder durch Wärmezufuhr (Thermoelektrizität) erfolgt. Durch solche kontinuierlich vorgenommene Störungen, die den ausgleichenden Strömen gerade das Gleichgewicht halten, kann man in der Kette einen Zustand aufrecht erhalten, ähnlich dem einer ablaufenden Uhr, die kontinuierlich wieder aufgezogen wird. Dabei bleiben offenbar die Potentiale in der Kette und infolgedessen ihre materiellen Eigenschaften unverändert, während ein zeitlich und räumlich konstanter Strom sie durchfließt. Diesen Zustand, in dem sich jede Quelle konstanter Ströme befindet, nennt man ein stationäres Gleichgewicht.

Dabei fällt nun folgendes auf: Der Strom wird bei einer ganzen Durchlaufung der Kette ebenso oft von Stellen höheren zu Stellen niederen Potentials gelangen wie umgekehrt, wird also ebenso oft im Sinne, wie entgegen dem Sinne des Potentialgefälles fließen. Dies ist kein Widerspruch gegen den Satz, daß der Strom stets vom positiven zum negativen Pol fließt, da es sich hier um Stromkreise mit Kontaktpotentialen, also mit „eingeprägten" elektromotorischen Kräften handelt. Wir dürfen uns daher auch nicht verleiten lassen, aus der beobachteten *Richtung* in einer Kette auf die Orte positiven und negativen Potentials zu schließen, was mitunter in biologischen Arbeiten übersehen wird. Jeder Punkt in einem stationären Stromfelde ist gleichzeitig Anode und Kathode, nur sein elektrisches Potential ist vollkommen eindeutig und elektrostatisch meßbar. Wir sehen also, daß für Systeme, die in einem stationären Stromgleichgewicht stehen, allein die elektrischen Potentiale resp. die elektrischen Feldstärken wesentlich und charakteristisch sind.

Wenn wir von der Forderung ausgehen, daß

die Gesetze der Physik und Chemie auch für belebte Objekte anwendbar sein sollen, dann gelten die oben gemachten Überlegungen auch für sie, und man kommt zu der Behauptung, daß auch die Lebewesen elektromagnetische Systeme und alle vitalen Vorgänge letzten Endes elektrischen Ursprungs sind. Es muß also jeder Organismus, der als Individuum erkennbar ist, sich in einer Art von stationärem Gleichgewichtszustand befinden. Berücksichtigt man aber, daß Atmung, Nahrungsaufnahme, Ausscheidung usw. diskontinuierlich erfolgen, so sieht man, daß es sich hier um ein von verschiedenen, annähernd periodischen Schwankungen überlagertes stationäres Gleichgewicht handelt, das wir, einer Bezeichnungsweise der Physik folgend, als „quasistationär" bezeichnen wollen. Es besteht darin, daß jeder Punkt im Organismus ein elektrisches Potential besitzt, das annähernd periodisch um einen bestimmten Mittelwert schwankt. Ebenso werden natürlich die Potentialdifferenzen zwischen je zwei Stellen und infolgedessen auch die Ströme, die den Organismus durchfließen, was Stärke und Richtung betrifft, zeitliche Schwankungen um bestimmte Mittelwerte ausführen. Bei einer Änderung der physiologischen Bedingungen ändern sich natürlich auch diese das quasistationäre Gleichgewicht bestimmenden Größen. Stirbt der Organismus, so verwandelt sich das Strom- in ein Ladungsgleichgewicht, in dem die Potentiale bestimmte Gleichgewichtswerte annehmen, sofern es gelingt, ihn zu „konservieren". Hieraus und aus den früheren Erörterungen folgt, daß das primäre und unmittelbar meßbare, das Gleichgewicht und die Struktur der Organismen charakterisierende Element die Potentiale und Felder und nicht die Ströme sind. Dennoch hat sich die Elektrobiologie bisher fast ausschließlich mit dem Studium der Stromerscheinungen beschäftigt.

Nun ist es aber, soweit der Verfasser die Situation zu überblicken vermag, physikalisch unmöglich, diese Ströme wirklich zu messen. Man kann, abgesehen davon, daß man durch Einschalten des Strommeßinstrumentes die elektrische Kette, die der Organismus darstellt, physiologisch verändert, aus seinen Ausschlägen weder Stromstärke noch Stromrichtung im Objekt bestimmen, da man es naturgemäß nur in den Nebenschluß schalten kann und infolgedessen zur Berechnung der Stromverhältnisse die unübersehbar komplizierten räumlichen Verzweigungs- und Widerstandsverhältnisse kennen müßte. Nicht einmal die annähernd periodischen Bestandteile dieser Ströme werden durch die Aufzeichnungen der Meßinstrumente unverzerrt wiedergegeben, da die von verschiedenen Teilen des Organismus herrührenden Schwankungen sich überlagern. So ist man z. B. bei kardiographischen Messungen keineswegs berechtigt, die das Galvanometer durchfließenden Ströme als „Aktionsströme des Herzens" zu bezeichnen, da jede Stelle im Organismus gleichzeitig stromerzeugendes Element und Leiter ist. Ferner ist es unstatthaft, bei physiologischen Messungen aus der Richtung des Galvanometerstromes auf die „Pole" solcher fingierter Elemente zu schließen oder mit der Zusatzannahme, daß es sich um NERNSTsche Konzentrationselemente handelt, hieraus weiter Säure- und Basenorte im Organismus bestimmen zu wollen.

Was nun die elektrischen Potentiale und Felder im lebenden Organismus betrifft, so wollen wir zunächst von ihren Schwankungen absehen und nur ihre konstanten Mittelwerte betrachten. Da jedes Lebewesen ein außerordentlich differenziertes disperses System darstellt, so ändert sich seine elektrische Feldstärke von Punkt zu Punkt sehr rasch. Wenn wir für eine rohe Abschätzung annehmen wollen, daß die Strukturelemente Lineardimensionen von der Größenordnung von 10^{-6} cm und die Potentialdifferenzen zwischen sich berührenden verschiedenen Elementen die Größenordnung von 10^{-1} Volt haben, dann ergibt sich für die Feldstärken ein Betrag von 100 000 Volt pro Zentimeter. Man muß annehmen, daß diese Feldstärken, die an die höchsten in der Starkstromtechnik verwendeten heranreichen, im Organismus bedeutende Kraftwirkungen ausüben. Ebenso werden die gröberen Strukturelemente, die Zellen und Organe, elektrisch durch die räumlichen Mittelwerte der Potentiale ihrer Feinstruktur, die Zell- und Organpotentiale, charakterisiert sein.

Es ist zweifellos das Verdienst von R. KELLER, diese Verhältnisse zum ersten Male richtig erkannt zu haben. Im obigen hat es der Verfasser versucht, die der KELLERschen Theorie zugrunde liegenden Annahmen physikalisch einwandfrei zu fundieren, und es sollen nun im folgenden einige sich aus ihnen ergebende und bereits zum größten Teil verifizierte Folgerungen erörtert werden.

Vor allem ist es, im Gegensatz zu den Strommessungen, mit keinen prinzipiellen Schwierigkeiten verbunden, die Zell- und Organpotentiale und damit ihre elektrischen Felder zu messen. Wir brauchen hiezu nur den Bereich, dessen Potential gegen einen willkürlichen Nullpunkt gemessen werden soll, mit der einen Klemme eines elektrostatischen Meßinstrumentes, die andere mit diesem Nullpunkt zu verbinden. Durch die Arbeiten der Prager Schule über diesen Gegenstand wurden tatsächlich die Existenz der Zell- und Organpotentiale experimentell nachgewiesen und es wurden ihre zeitlichen Mittelwerte gemessen.

Wir wollen nun untersuchen, wie sich ein elektrisch geladenes Kolloidpartikel in den Feldern des Organismus verhält. Da die Geschwindigkeit seiner BROWNschen Bewegung klein ist, so erfährt es eine gewöhnliche Kataphorese, die es zu den entgegengesetzt geladenen Punkten hinführt, während Ionen und Elektronen sich wegen der großen Geschwindigkeit ihrer Wärmebewegung auch gegen die Feldrichtung bewegen können. Die Bewegung des Teilchens findet erst dann ein Ende, wenn es an irgendein festes Hindernis anstößt, also etwa eine poröse Wand infolge seiner Größe nicht zu

durchdringen vermag oder an das Ende der Kraftlinie gelangt ist. Die Stelle, die es schließlich erreicht, ist also einerseits durch das elektrische Feld des Organismus und durch die Porengröße seiner Membranen, andererseits durch die Ladung und durch die Größe des Teilchens bestimmt. Bleibt hierbei das Vorzeichen der Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Wand erhalten, dann wird es dort „polar adsorbiert", ändert sich das Vorzeichen, so wird das Teilchen „umgeladen" und vom Feld an eine andere Stelle getrieben, wo sich das Spiel wiederholt. Dieses Verhalten zeigen die Teilchen kolloider Lösungen, deren Ladung von den Dielektrizitätskonstanten und den chemischen Eigenschaften beider Phasen abhängen und auch die elektrisch geladenen Moleküle und Molekülkomplexe. Aber auch Teilchen, die als Ganzes neutral und aus elektrisch geladenen Bestandteilen zusammengesetzt sind, können, wie der Verfasser zeigen konnte, ähnlich wie geladene Teilchen an bestimmten Stellen des elektrischen Feldes konzentriert und daher auch im Organismus polar adsorbiert werden.

Hierbei ist folgendes zu beachten: Immer, wenn sich Teilchen eines gewissen Ladungssinnes an einer entgegengesetzt geladenen Membran durch Adsorption ansammeln, entsteht eine elektrische Doppelschicht, die das Feld schließlich vollkommen abschirmt, so daß keine weiteren Teilchen mehr adsorbiert werden können. Es können also nur dann merkliche Mengen von Substanz angehäuft werden, wenn die elektrische Ladung ihrer Partikel im Verhältnis zur Masse klein ist, was für Kolloidteilchen und die oben erwähnten ungeladenen Komplexe zutrifft, während Ionen einerlei Vorzeichens nur in chemisch unmerklichen Mengen adsorbiert werden können. Eine ähnliche Überlegung zeigt, daß auch der Stofftransport im Organismus in merklichen Mengen nur in der Form von großen Kolloidteilchen oder in elektrisch neutraler Form, niemals aber in der Form einzelner Ionenarten erfolgen kann, ein Grundsatz, gegen den in biologischen Theorien oft verstoßen wird.

Eine der einfachsten Folgerungen hieraus stellt die von KELLER begründete Elektrohistologie dar. Sind nämlich die geladenen Partikel die Teilchen eines gelösten Farbstoffes, mit dem man ein histologisches Präparat behandelt, dann werden sie an ganz bestimmten Stellen desselben, die durch seine elektrische Struktur bestimmt sind, adsorbiert werden und dadurch die elektive Färbung hervorrufen. Auch die ohne Färbung optisch erkennbare Struktur eines Objektes, die sich durch die Unterschiede des Reflexionsvermögens und des Brechungquotienten bemerkbar macht, ist nichts anderes, als ein Teil der elektrischen Struktur, da sich die optischen Konstanten aus den elektrischen ableiten lassen.

Man kann aus dem Bilde des mit verschiedenen Farbstoffen gefärbten Präparates die Verteilung der Potentiale dem Vorzeichen nach ablesen, wobei es sich in der Tat herausstellt, daß Farbstoffe entgegengesetzter Ladung niemals die gleichen Stellen färben. Die Vorzeichen stimmen mit den bisherigen direkten elektrometrischen Messungen durchaus überein. Sind nun aber die Potentiale einmal bekannt, so kann man es offenbar durch geeignete Wahl resp. kolloidchemische Beeinflussung von Ladung und Dispersitätsgrad der Farbstoffe erreichen, daß sie bestimmte Organe oder Zellen elektiv anfärben. Da es mit den vom Verfasser angegebenen Methoden möglich ist, Ladungssinn und Dispersitätsgrad der Farbstofflösungen rasch zu bestimmen, kann man die histologische Färbung am lebenden oder am toten Objekt planmäßig so leiten, daß sich alle Feinheiten seiner Struktur enthüllen, wie die Arbeiten der Prager Schule, insbesondere die von GICKLHORN, deutlich beweisen, der auch eine Reihe von neuen Methoden zur geeigneten Einbringung der Farbstoffe in die Objekte angegeben hat.

Außer dieser Bedeutung als anatomisch-histologischem Forschungsmittel kommt der elektiven Vitalfärbung noch eine besondere wichtige Bedeutung auf physiologischem Gebiete zu. Man hat auf diesem Wege die Möglichkeit, physiologische Veränderungen durch die Veränderungen im Färbungsbilde direkt zu verfolgen. In der Tat haben die Versuche der Prager Schule gezeigt, daß das Funktionieren wichtiger Organe mit dem Auftreten ganz bestimmter Färbungen, also bestimmter Potentiale, zwangsläufig verbunden ist. Hat man nun aber einmal diese Feststellung gemacht, dann kommt man zu der Vermutung, ob nicht diese elektrischen Phänomene zu den Ursachen für das Funktionieren der Organe gehören. In der Tat müssen ja nicht nur die Farbstoffe, sondern alle für den Lebensprozeß wichtigen Stoffe, sowohl was ihre Wanderung im Organismus als auch ihre Anreicherung an den Stellen ihrer spezifischen Wirksamkeit betrifft, durch die Potentiale und Felder des Organismus entscheidend beeinflußt werden. In der Tat hat KELLER, von diesem Gedankengang ausgegend, mit Benützung der experimentell ermittelten Organpotentiale und Kataphoreseeigenschaften der besagten Stoffe theoretische Aufschlüsse über den Mechanismus einer Reihe von Lebensprozessen, insbesondere den Mechanismus der für die Atmung und Ernährung wichtigen „gerichteten Permeabilität" gewisser Membranen auf Grund ihres experimentell festgestellten Doppelschichtcharakters geben können. Daß schließlich die Tätigkeit der Sinnesorgane und des Nervensystems elektrischer Natur ist, wird heute wohl allgemein angenommen. Betont mag jedoch werden, daß es zur Erklärung ihrer Tätigkeit durchaus nicht nötig ist, anzunehmen, daß die Signalübertragung wie beim elektrischen Telegraphen durch Änderung stationärer Ströme erfolgt; es genügt dazu eine bloße Änderung der statischen Potentiale, wozu nur verschwindend kleine Ströme und daher verschwindend kleine Energien benötigt werden wie in den modernen elektrostatischen Telegraphen-

relais, z. B. den Elektronenröhren. Dadurch wird die außerordentliche Empfindlichkeit der Sinnesorgane erklärlich.

Zum Schlusse mag noch darauf hingewiesen werden, daß die neue Betrachtungsweise möglicherweise auch für die Medizin von Wichtigkeit sein kann, da es nicht ausgeschlossen erscheint, durch entsprechende kolloidchemische Beeinflussung Heilpräparate in eine Form zu bringen, daß sie durch die elektrischen Felder des Organismus von selbst an jene Stellen geschafft werden, an denen sie ihre spezifische Wirksamkeit entfalten sollen.

Neue Wege in der organischen Strukturlehre und in der Erforschung hochpolymerer Verbindungen.

Von KURT H. MEYER, Ludwigshafen a. Rh.

Die von KEKULÉ begründete und von VAN'T HOFF und LE BEL weiter ausgestaltete Strukturlehre hat es ermöglicht, System in die Unzahl der bekannten organischen Verbindungen zu bringen, die Existenzmöglichkeit unbekannter Verbindungen vorauszusagen und deren Eigenschaften vorher zu beschreiben. Nicht nur der enorme Ausbau der synthetischen organischen Chemie, sondern auch die Aufklärung der Konstitution zahlloser Naturprodukte wäre ohne diese Lehre völlig undenkbar.

Das einfache Fundament, auf welchem die Strukturlehre aufgebaut ist, ist die Annahme von der 4-Wertigkeit des Kohlenstoffes und von der Richtung der 4-Kohlenstoffvalenzen, die senkrecht auf den Flächenmitten eines regulären Tetraeders gedacht werden können.

In den letzten Jahren und Jahrzehnten sind nun von der Physik einige Tatsachen erkannt worden, die in ihrer prinzipiellen Bedeutung für die Strukturlehre organischer Verbindungen nicht minder hoch anzuschlagen sind als die Erkenntnis von der 4-Wertigkeit des Kohlenstoffes. Sie sind noch lange nicht genügend Allgemeingut der organischen Chemie geworden, und wir wollen im folgenden zeigen, daß die Verwertung dieser Tatsachen zu einer Vertiefung und Präzisierung der Strukturlehre und zu neuen Wegen in der Aufklärung der Konstitution kompliziert gebauter Verbindungen führt.

1. Abstände der Atome in organischen Verbindungen (Atombereiche). Trennungswärmen der organischen Bindungen.

Zunächst ist hier zu berichten, daß wir heute durch Untersuchungen, die aus ganz verschiedenen Gebieten stammen (Kolloidchemie, Elektrochemie, Spektroskopie, Kinetik usw.) die Zahl der Atome in einem Grammolekül sehr genau kennen. Sie beträgt $6{,}06 \cdot 10^{23}$. In 12 g Diamant sind also $6{,}06 \cdot 10^{23}$ Atome Kohlenstoff vorhanden. Hieraus läßt sich sofort berechnen, daß ein Atom Kohlenstoff

$$\frac{12}{6{,}06 \cdot 10^{23}}\ \mathrm{g} = 19{,}8 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{g}$$

wiegt.

Bei dem spezifischen Gewicht des Diamanten von 3,51 berechnet sich das Volumen eines Kohlenstoffatoms im Diamanten zu

$$\frac{19{,}8 \cdot 10^{-24}}{3{,}51}\ \mathrm{ccm} = 5{,}65 \cdot 10^{-24}\ \mathrm{ccm}.$$

Die Krystallographie hatte schon immer mit der Annahme gearbeitet, daß die Atome in den Krystallen gesetzmäßig angeordnet seien, daß sie sog. Raumgitter bilden. Da nun die Entfernung der einzelnen Atome durch die oben erwähnten Überlegungen bekannt war und diese Entfernung größenordnungsmäßig mit den angenommenen Wellenlängen der Röntgenstrahlen übereinstimmte, machte LAUE den grundlegenden Versuch, nach Interferenzerscheinungen zu suchen, wenn Röntgenstrahlen auf das ihnen adäquate Raumgitter eines Krystalls fielen. Er fand in der Tat die erwarteten Interferenzen, und die Weiterentwicklung dieses Versuches hat dazu geführt, daß wir heute mit Hilfe der Röntgenstrahlen den Feinbau zahlreicher anorganischer Krystalle kennen und auch über die organischen relativ gut Bescheid wissen.

Die Untersuchung des Diamanten hat ergeben, daß jedes Kohlenstoffatom mit vier anderen Kohlenstoffatomen gleichmäßig nahe verbunden ist. Die Entfernung beträgt nach neuesten Messungen von EHRENBERG[1] 1,53 Å = 0,153 $\mu\mu$

($1\,\mu\mu$ = 1 millionstel mm).

Nun haben MARK und POHLAND[2] bei der röntgenographischen Untersuchung des krystallisierten Äthans feststellen können, daß die beiden Kohlenstoffatome im Äthan die Entfernung 1,54 Å zeigen, also ebensoweit voneinander entfernt sind, wie die Atome im Diamanten. Wir können nun die Entfernung zweier sich anziehender Atome auffassen als Ergebnis zweier Kräfte, einer Anziehungskraft und einer Abstoßungskraft. Sind in Fällen wie hier die Entfernungen gleich, so liegt der Schluß nahe, daß auch die Kräfte, die die beiden Kohlenstoffatome zusammenhalten, im Diamant und im Äthan einander gleich sind.

Dieser Schluß wird erhärtet durch energetische Untersuchungen und Betrachtungen. FAJANS[3] fand nämlich, daß die für die Trennung einer C—C-Bindung im Diamanten aufzuwendende Energie[4] nahezu gleich groß ist wie diejenige, welche

[1] EHRENBERG, Z. f. Krystallogr. **63**, 320 (1926).

[2] MARK und POHLAND, Z. f. Krystallogr. **64**, 113 (1927). In dieser Arbeit konnte die obige Zahl nur unter Vorbehalt angegeben werden; sie wurde inzwischen von anderer Seite auf Grund besserer Aufnahmen bestätigt. I. K. MORSE, Physic. Rev. **31** 304 (1928).

[3] Z. f. Phys. **1**, 101 (1920).

[4] Die Trennungswärme wird aus der Verbrennungswärme berechnet. Letztere läßt sich zerlegen in die

man bei der Trennung der C—C-Bindung in aliphatischen Verbindungen aufwenden muß. Wir können also heute sowohl über *die Energie einer C—C-Bindung* wie über die *Entfernung der Atomzentren („Länge einer C—C-Bindung")* recht genaue Aussagen machen, die auch bei weiterer Prüfung, z. B. durch die röntgenographische Untersuchung von höheren Kohlenwasserstoffen und Fettsäuren und durch Messung der Trennungswärmen bei denselben bestätigt worden sind. Ähnlich genau wie in aliphatischen Verbindungen ist die Entfernung zweier Kohlenstoffatome auch in aromatischen Verbindungen bekannt; sie entspricht mit 1,45 Å den Entfernungen der C-Atome im Graphit. Entsprechend der größeren Annäherung der Atome ist in beiden Fällen die Trennungswärme etwas größer als bei aliphatischen Bindungen oder beim Diamanten[1]. Schließlich kennen wir aus der Untersuchung von Hexamethylentetramin durch GONELL und MARK[2] die Entfernung einer C—N-Bindung, und ebenso ist größenordnungsmäßig die Entfernung einer C=O-Bindung bekannt. Zusammenfassend können wir also folgende Daten von der Physik übernehmen:

In den organischen Verbindungen haben die einzelnen Atome bestimmte, stets annähernd gleichbleibende Entfernungen voneinander. In absolutem Maß betragen sie:

	Untere und obere Grenzen	Abgerundeter Wert
C—C (aliphatisch)	1,45—1,55 Å	1,5 Å
C=C (aliphatisch)	1,40—1,50 Å	1,45 Å
C═C (aromatisch)	1,40—1,50 Å	1,45 Å
C—N	1,40—1,50 Å	1,4 Å
C=O ($CaCO_3$)	1,15—1,25 Å	1,2 Å

2. *Anwendung auf die Strukturlehre.*

Es ist klar, daß durch diese spezielle Definierung der KEKULÉschen Valenzen alle Formeln ausgeschlossen werden, in welchen sich nicht diese Entfernungen der Atome im räumlichen Modell herstellen lassen. Die heute noch in der organischen Chemie gebrauchten Formeln lassen oft nicht erkennen, ob die Verbindung aus räumlichen Gründen existenzfähig ist oder nicht. So geht z. B. aus den Formulierungen Fig. 1a und 1b nicht hervor, daß nur die Verbindung 1a sterisch möglich, die Verbindung 1b dagegen aus räumlichen Gründen unmöglich ist.

Man kann sich die hierdurch gegebene Richtung der Strukturlehre noch etwas klarer machen, wenn man von der anorganischen Chemie die Vorstellung übernimmt, daß den Atomen kugelförmige Bereiche zukommen, eine Vorstellung, die sich bei der Deutung der Koordinationszahl bei Komplexverbindungen[1] wie auch bei der Theorie der Ionengitter[2] und der Isomorphie sehr bewährt hat. Wir müssen uns dann die C-Atome oder richtiger ihre Wirkungsbereiche vorstellen als Kugeln, deren Durchmesser wir annähernd wie folgt annehmen können:

Atomdurchmesser	Grenzen	Abgerundet
für aliph. C	1,45—1,55 Å	1,5 Å
„ arom. C	1,40—1,50 Å	1,45 Å
„ doppelgeb. C	1,40—1,50 Å	1,45 Å
„ O	1,10—1,20 Å	1,1 Å
„ N	1,3 —1,5 Å	1,4 Å

Aus solchen Kugeln kann man sich nun Modelle zusammensetzen, die über die *Raumerfüllung des Moleküls* sehr weitgehend Auskunft geben können[3]. Wir müssen dabei berücksichtigen, daß der Kohlenstoff die Neigung hat, die umgebenden Atome tetraedrisch anzulagern. Beim Stickstoff und Sauerstoff werden sehr wahrscheinlich die 3 bzw. 2 Valenzen einseitig besetzt. Das Verhalten des Wassers läßt nämlich darauf schließen, daß

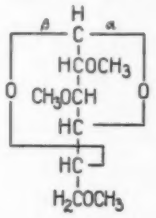


Fig. 1a.

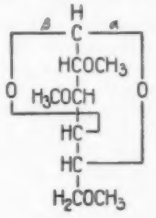


Fig. 1b.

es unsymmetrisch, nämlich wie ein Winkel gebaut ist. Die Unsymmetrie findet sich wieder beim Äther, der ein deutliches Dipolmoment besitzt. Wir kommen der Wirklichkeit sehr nahe, wenn wir annehmen, daß der Sauerstoff seine beiden Nachbaratome nur in einem nahe bei 109° liegenden Winkel anzulagern bestrebt ist.

3. *Die Anhydride der Glucose (Glucosane) und Cellobiose (Cellobiosane).*

Wir wollen nun die auf solche Weise gewonnenen Modelle sofort auf eine spezielle Frage anwenden, nämlich die Frage nach der Konstitution und der Existenzmöglichkeit der verschiedenen Glucosane. Wir können die Glucosane uns ableiten entweder von der α- oder der β-Form der Glucose. Das räumliche Modell zeigt sofort, daß von der α-Form nur das 1,2 und 1,4, von der β-Form nur das 1,3 und 1,6 Glucosan zu erwarten sind. Dementsprechend ist auch, wie FREUDENBERG und BRAUN[4] richtig sagen, nur ein einziges

Energie, die zur „Trennung" der Moleküle in die Atome (Trennungswärme) aufgewandt werden muß, und die Energie, die man bei der Verbrennung gasförmig gedachter Einzelatome gewinnt.

[1] A. L. v. STEIGER, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 666 (1920).

[2] Z. physik. Chem. **107**, 181 (1923).

[1] Z. anorg. u. allg. Chem. **124** 291 (1922).

[2] Naturwiss. **14** 477 (1926).

[3] Der geniale Wiener Physiker LOSCHMIDT hat schon 1869 gleichzeitig mit KEKULÉ Strukturbilder vorgeschlagen, die diesen Modellen ähneln. Ber. dtsch. chem. Ges. **45** 539 (1912).

[4] Liebigs Ann. **460**, 295 (1928).

1,4-Glucosan aus 2,3,6-Trimethylglucose zu erwarten und nicht zwei isomere, wie HESS[1] in einer vorher erschienenen Arbeit annahm. Es unterliegt keinem Zweifel, daß viele Beziehungen in der Chemie der Alkaloide, der Gallensäuren usw. klarer und einfacher hervortreten werden, wenn man sich der Kugelmodelle bedienen wird. Da

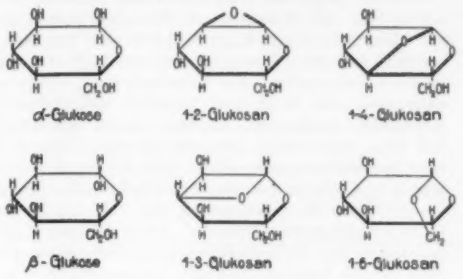


Fig. 2.

gegen den Beschauer gerichteten Valenzen sind stark ausgezogen.

Bei der Übertragung dieser Überlegungen auf die Anhydride der Cellobiose finden wir, daß ein Cellobiosan unmöglich ist, dessen 1 und 10 Gruppen miteinander durch eine Sauerstoffbrücke verbunden, dessen 2, 3, 6 und 8, 9, 12 Gruppen frei sind. Bei den von HESS[1] sowie von BERGMANN[2] beschriebenen „Biosanen" kann es sich also nicht um diese Verbindung handeln. In der Fig. 3 sind alle von der Strukturlehre erlaubten Cellobiosane, außerdem das 1, 10 Maltosan dargestellt.

4. *Der Elementarkörper und seine Raumerfüllung. Naphthalin und Anthracen.*

Aus den röntgenographischen Beobachtungen an organischen Verbindungen läßt sich die Größe desjenigen kleinsten Bausteines bestimmen, der sich gesetzmäßig immer im Krystall wiederholt. Man bezeichnet ihn als den *Elementarkörper*. Da aus den absoluten Dimensionen des Elementar-

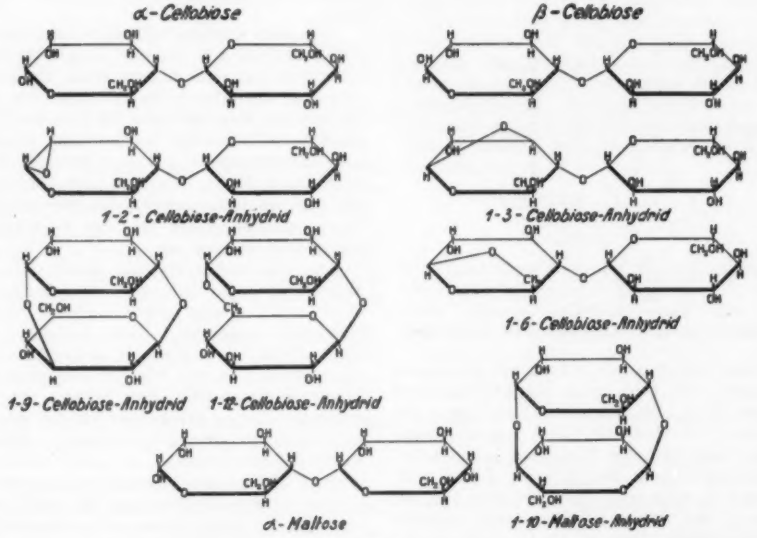


Fig. 3.

die Raummodelle sich bei komplizierteren Verbindungen nicht übersichtlich auf die Papierebene projizieren lassen, wählen wir zum Schreiben die von HAWORTH kürzlich angegebene Art[3], deren allgemeine Einführung in die Zuckerchemie warm zu befürworten ist. Wir geben in dieser Art in Fig. 2 die von α- und β-Glucose sich ableitenden Glucosane wieder. Die nach oben und nach vorne

[1] MICHEEL und HESS, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1898 (1927).
[2] Helvet. chim. Acta 11, 539 (1928).

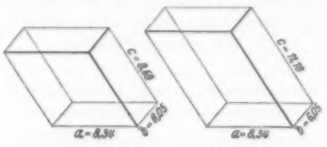
körpers und dem spezifischen Gewicht auch sein absolutes Gewicht bekannt ist, läßt sich durch Division mit dem Gewicht eines Moleküls die Zahl der organischen Moleküle berechnen, die einen Elementarkörper zusammensetzen.

Nachdem wir uns nun über die absoluten Dimensionen und Formen der Moleküle ein anschauliches Bild gemacht, und nachdem wir weiterhin die absoluten Dimensionen der Elementarkörper

[1] Liebigs Ann. 450, 40 (1926).
[2] Liebigs Ann. 445, 1 (1925).

kennengelernt haben, kommen wir jetzt dazu, diese beiden Größen in eine vernünftige Beziehung zueinander zu bringen. Bahnbrechend in dieser Richtung ist W. H. BRAGG[1] gewesen, der zum ersten Male beim Naphthalin und Anthracen derartige Vergleiche angestellt hat. Nach BRAGG ist Naphthalin zusammengesetzt aus Elementarkörpern, die folgende Achsen besitzen:

$a = 8{,}34$ $b = 6{,}05$ $c = 8{,}69$ (Fig. 4), $\beta = 123°$.



Naphthalin. Anthracen.

Fig. 4.

Das Anthracen ist analog gebaut, nur beträgt die Länge der c-Achse 11,18 Å (Fig. 4).

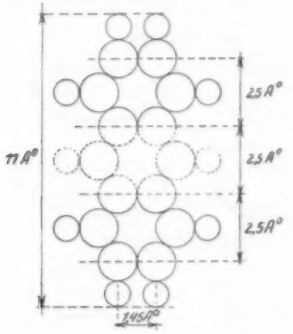


Fig. 5. Dimensionen von Naphthalin bzw. Anthracen.

Macht man sich nun, wie es folgende Zeichnung (Fig. 5) zeigt, ein Bild vom Naphthalin- und Anthracenmolekül, indem man die Entfernung der aromatischen C—C-Bindung 1,45 Å zugrunde legt, oder besser noch, sich die Ringe aus aneinandergelagerten Kugeln vom Durchmesser 1,45 Å aufgebaut denkt, so sieht man ohne weiteres, daß der Anthracenring um etwa 2,5 Å länger sein muß als der Naphthalinring. Das ist aber nahezu genau die Differenz, um welche die beiden Elementarkörper in der c-Achse voneinander verschieden sind (2,49 Å). Durch diese Überlegung erhält BRAGG zugleich den Beweis, daß die Moleküle des Naphthalins und Anthracens in der Längsausdehnung parallel der c-Achse liegen.

Im Falle des Naphthalins und des Anthracens hat die BRAGGsche Raumerfüllungsüberlegung kaum etwas gebracht, was wesentlich über das von der Strukturlehre Vorausgesagte hinausgegangen wäre. Nur können wir heute die oft diskutierte 9—10-Bindung im Anthracen bestimmt ausschließen, da hierbei die zwei 9—10-Atome aus der Ringebene herausgebogen wären, was sich an der veränderten Symmetrie des Anthracens zeigen müßte.

[1] X Rays and Crystal Structure, London 1925. S. 233.

5. Die höheren Fettsäuren und Paraffine.

Anders liegt der Fall bei einem weiteren Arbeitsgebiet des BRAGGschen Laboratoriums, das vor allen Dingen von ALEX MÜLLER und SHEARER[1] studiert worden ist, dem Gebiet der aliphatischen höheren Fettsäuren. Sie untersuchten Fettsäurepräparate, die nicht aus deutlich ausgebildeten Krystallen bestanden, sondern durch Schmelzen auf Glas oder durch ähnliche Manipulationen in eine bestimmte regelmäßige Schichtung gebracht waren und fanden bei ihnen deutliche Netzebenen, deren Abstände gesetzmäßig von der Länge der Kohlenstoffketten abhingen. Diese Ebenen lagen parallel zu der als Unterlage dienenden Glasplatte. Man schloß hieraus, daß die Fettsäureketten gestreckt und senkrecht oder nahezu senkrecht zu diesen Netzebenen bzw. zur Glasplatte angeordnet seien.

Es schien uns nun wichtig zu sein, die Resultate durch Aufnahmen an gut ausgebildeten Einzelkrystallen auf eine sichere Basis zu stellen. Gemeinsam mit Herrn BRILL habe ich daher die Analyse des Krystallbaues der Laurinsäure[2] durchgeführt. Gleichzeitig hatte ohne Kenntnis von unseren Untersuchungen auch die englische Schule[3] nach vieler Mühe Krystalle verschiedener Säuren erhalten, so daß nunmehr von zwei unabhängigen Seiten ausgehend der Bau der Fettsäurekrystalle klargestellt worden ist.

Im Laurinsäurekrystall liegen die einzelnen Moleküle parallel nebeneinander: jedem Carboxyl steht ein Carboxyl einer anderen Schicht von Molekülen gegenüber. Die Moleküle liegen in einem Winkel von etwa 50° geneigt zu den Blättchenebenen. In der Fig. 6b bedeuten die Pfeile Laurinsäuremoleküle, ihre Spitzen die Carboxylgruppen. Dieser Winkel ist für die verschiedenen Fettsäuren ein wenig verschieden. Worauf diese Verschiedenheit beruht, ist noch nicht ganz klargestellt; daß aber bei dieser Neigung die Carboxylgruppe entscheidend mitspricht, geht daraus hervor, daß die Ketten von carboxylfreien Paraffinen senkrecht auf den Blättchenebenen angeordnet sind. Aus dem genaueren Studium der Symmetrie und der Lagerung im Krystalle läßt sich nun schließen, daß sich durch das einzelne Molekül eine Symmetrieebene legen läßt. Hieraus können wir den chemisch interessanten Schluß ziehen, daß die Fettsäuren ebene Zickzackketten bilden[4] und nicht etwa spiralförmig angeordnet sind,

[1] J. chem. Soc. **123**, 3156 (1923).
[2] Z. f. Krystallogr. **67**, 570 (1928).
[3] Proc. roy. Soc. **114**, 542 (1927).
[4] In den Ammoniumalkylhalogeniden nimmt HENDRICKS [Z. f. Krystallogr. **67**, 665 (1928)] nicht Zickzack-, sondern gradlinige Ketten an.

ferner, daß die Sauerstoffatome der Carboxylgruppe genau in derselben Ebene liegen, in welcher sämtliche zickzackförmig angeordnete Kohlenstoffatome liegen. In Fig. 6a fällt die Symmetrieebene in die Papierebene. In diesem Falle sagt uns also die Strukturanalyse erheblich mehr als die chemische Formel.

Diese Vorstellung vom Aufbau der Laurinsäurekrystalle erklärt auch in einfacher Weise die Bildung der Blättchen: Die Kohlenwasserstoffketten sind in ihrer Längsrichtung durch die sich

Fig. 6a.

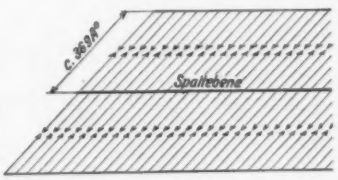


Fig. 6b. Laurinsäureblättchen.

summierende Wirkung der Nebenvalenzkräfte miteinander fest verbunden. Auch die sich gegenüberstehenden Carboxylgruppen haften vermöge ihrer Nebenvalenzen fest aneinander, während in den Ebenen, in welchen die endständigen Methylgruppen einander gegenüberstehen, die anziehenden Kräfte gering sind und leicht Spaltung in Blättchen ermöglichen (Fig. 6b).

Ob in flüssigem oder gelöstem Zustande die Moleküle dieselbe stets gleiche Form haben wie im krystallisierten Zustande, müssen wir bezweifeln. Viel spricht dafür, daß sie sich verbiegen können, namentlich wenn sie, z. B. in einer Oberflächenschicht, dem Einfluß von Kraftfeldern ausgesetzt sind.

Die Erkenntnis, daß in den Paraffinen und Fettsäuren die Moleküle parallel zueinander angeordnet sind und dann Schichten geben, die aneinander durch verhältnismäßig geringe Assoziationskräfte gebunden sind, läßt uns auch den eigenartigen Charakter der *Schmieröle* etwas näher verstehen. Auch im flüssigen Zustande bilden sich blättchenähnliche Schichten aus, die aneinander gleiten können, da nur sehr geringe Assoziationskräfte walten. Es hat sich hieraus eine Theorie der Schmierwirkung entwickelt, die kürzlich von J. J. TRILLAT[1] übersichtlich zusammengestellt worden ist. Für die Weiterbildung dieser Theorie und auch für Anregung auf experimentellem Gebiet scheint uns die Erkenntnis wichtig, daß Paraffine sich senkrecht zu der Blättchenebene stellen, während die Fettsäuren eine schräge Stellung bevorzugen. Es kann nicht ohne Einfluß auf die innere Reibung der Schichten sein, wie die Stellung der Moleküle in den Schichten ist.

[1] Metallwirtschaft **1928**, 101.

Die Erforschung und die Chemie hochpolymerer Naturstoffe.

6. Der Aufbau der Cellulose.

Mit Hilfe der neuen Erkenntnisse kann man nun auch erfolgreich das Problem der Konstitution der hochpolymeren Naturstoffe angehen. Zunächst sei kurz über die von H. MARK und mir[1] kürzlich durchgeführte Analyse des Feinbaues der Cellulose referiert.

Wir suchten folgende experimentell sicherstehende Tatsachen der Cellulosechemie und -physik zu einem einheitlichen Strukturbild zusammenzufassen:

1. Bei der Hydrolyse der Cellulose entsteht Glucose, und unter bestimmten Umständen Cellobiose, deren Formel vor kurzem durch HAWORTH und seine Mitarbeiter aufgeklärt worden ist.

2. Cellulose gibt, wie SCHERRER[2] und unabhängig von ihm HERZOG und JANCKE[3] gefunden haben, ein Röntgendiagramm, aus dem hervorgeht, daß sie aus *orientierten Krystalliten* zusammengesetzt ist. Die von M. POLANYI stammende Auswertung und Diskussion des Röntgendiagramms ergibt einen Elementarkörper von folgenden Dimensionen:

$$a = 7{,}7$$
$$b = \text{(Faserachse)}\ 10{,}2$$
$$c = 8{,}8.$$

Baut man sich nun Kugelmodelle von den in Betracht kommenden Bausteinen, z. B. Glucosan, von offenen Cellobioseresten und von Tetraglucosan, so findet man, daß ein gerade gestreckter Cellobioserest etwa 10,3 Å lang ist, also gerade in die Identitätsperiode der Faserachse hineinpaßt[4], während weder Glucosan noch Tetraglucosan sich in den Elementarkörper einfügen lassen. (Vgl. Fig. 7a—c).

Aus bestimmten Kennzeichen des Röntgendiagramms (Auslöschung der Ebenen 010, 030 usw.) ergibt sich, daß entlang der Faserachse eine digonale Schraubenachse liegt, deren Schraubungskomponente die Hälfte der Identitätsperiode beträgt. Jeder beliebige Punkt oder Baustein, um 180° gedreht und um $^1/_2$ Faserperiode verschoben, muß also mit einem vorhandenen Punkt oder Baustein zur Deckung gebracht werden können. Der untere Teil der Cellobiose, nach Ha-

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 593 (1928).

[2] ZSIGMONDY, Lehrb. der Kolloidchemie, 3. Aufl. 1920, S. 408.

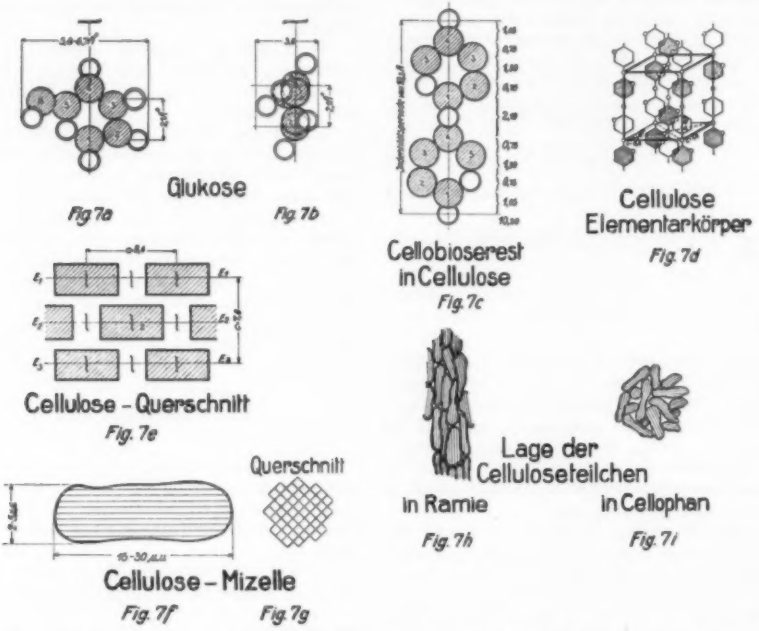
[3] Z. Physik **3**, 196 (1920).

[4] Ähnliche Überlegungen, aber auf anderen chemischen und physikalischen Voraussetzungen beruhend, und zu anderen Resultaten führend, haben SPONSLER und DORE angestellt. Coll. symp. Monograph **1926**, 174.

WORTH formuliert, geht nun durch Drehung und Verschiebung in den oberen Teil über; drehen und verschieben wir dementsprechend die glucosidische Sauerstoffbrücke, welche die beiden Glucosen in der Cellobiose verbindet, so erhalten wir einen Brückensauerstoff am Ende der Identitätsperiode, welcher in der gleichen Bindung zum nächsten Cellobioserest stehen muß wie der Brückensauerstoff in der Mitte der Periode. Die Existenz der Schraubenachse zwingt also zu der Annahme, daß die Glucosidbindungen sich durch den ganzen Krystallit entlang der Schraubenachse ziehen: *Ketten von Glucoseresten, die durch Hauptvalenzen zur Kette geknüpft sind, und die wir deswegen als Hauptvalenzketten bezeichnen wollen, sind zum Krystallit zusammengefügt und haften durch Assoziationskräfte (Micellarkräfte) aneinander.* Entlang der Faserachse kehrt nach zwei Glucoseresten Identität wieder, senkrecht zu ihr bilden zwei Hauptvalenzketten einen Identitätsbereich. Die Lagerung der Ketten, wie sie sich aus der Diskussion des Röntgenogramms ergibt, ist in Fig. 7d bezeichnet. Der Einfachheit wegen sind die Glucosereste als 6-Ecke dargestellt unter Vernachlässigung des 6-Kohlenstoffatoms und der Hydroxylgruppen. Die Cellobiose ist insofern präformiert, als sie beim Zerschlagen der Ketten als Bruchstück entstehen kann.

Dieses einfache Modell wird nun durch genauere Überlegung der Raumerfüllung und durch die Betrachtung der Intensitätsverhältnisse durchaus bestätigt. Berechnet man nämlich die Raumerfüllung der Glucosereste quer zur Faserachse (Fig. 7a u. Fig. 7b), also die Dicke und Breite der Glucoseketten, so kommt man zu Werten, die etwa 6 Å in der Breite und 3 Å in der Dicke betragen. Ordnet man diese Teilchenquerschnitte nun so an, daß sie in den Elementarkörper hineingestellt sind, so erhält man das in Fig. 7d wiedergegebene schematische Bild. Man erkennt sofort, daß diese Auffassung der Raumerfüllung viel Wahrscheinliches für sich hat.

Trotzdem wir gezeigt haben, daß die von uns gegebene Auffassung die einzige ist, welche den eingangs erwähnten experimentellen Daten gerecht wird, hat R. O. HERZOG[1] kürzlich ohne Angabe von Material unsere Auffassung als eine mögliche, aber unbewiesene Hypothese erklärt, gegen welche Verschiedenes spräche. Wir wollen deswegen nochmals zeigen, daß *alle anderen Strukturvorschläge für die Cellulose*, besonders die von R. O. HERZOG stammenden, *einer kritischen Prüfung nicht standhalten.*



R. O. HERZOG[2] hat folgende Vorschläge als allein mit dem Röntgenogramm verträglich hingestellt:

1. Die Cellulose ist eine Kette aneinandergereihter Dextrosereste[3]:

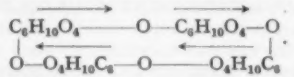
$$\overrightarrow{\text{—}C_6H_{10}O_4\text{—}O\text{—}C_6H_{10}O_4\text{—}O\text{—}C_6H_{10}O_4\text{—}}.$$

[1] Z. angew. Chem. **41**, 881 (1928).
[2] Z. angew. Chem. **34**, 385 (1921).
[3] Die Pfeile deuten die polare Anordnung der Dex-

Solche Ketten sind aber immer zu vier zusammengefaßt.

Die Abschnitte von je zwei Hexoseresten sind auf keine Weise ausgezeichnet, und die Cellobiose wäre also nicht präformiert.

2. Die Cellulose besteht aus Ringen von der Form:



3. Die Cellulose besteht aus inneren Anhydriden der Cellobiose

$$2\ (C_{12}H_{20}O_{10})\ .$$

Keine der von HERZOG angegebenen Möglichkeiten ist mit den experimentellen Daten vereinbar.

Zu 1: Wenn 4 Ketten den Elementarkörper durchziehen, so ist das einzelne Glucoseglied als Ring etwa 5,1 Å lang, füllt also eine Indentitätsperiode nicht im entferntesten aus. Auch lassen sich 4 Ketten nebeneinander nicht in den von den Achsen *a* und *c* gegebenen Raum einordnen, ohne ganz grob gegen die bekannten Volumverhältnisse zu verstoßen.

Zu 2: Das Tetrosan (Ring aus 4 Glucoseresten) enthält als Molekül nur eine digonale Drehachse, keine Schraubenachse. Wollen wir es in den Elementarkörper hineinpassen, so daß die Drehachse entlang der Faserachse läuft, so stimmt sein Rauminhalt nicht mit den Dimensionen des Elementarkörpers überein.

Zu 3: Als inneres Anhydrid der Cellobiose kommt nur ein Biosan in Betracht, in welchem die 2, 3, 6-Hydroxyle frei sind, da *nur* ein solches Biosan die Ergebnisse der Methylierung und der glatten Spaltung der Methylcellulose zu 2, 3, 6-Trimethylglucose erklären würde. Das hiernach nur noch mögliche 1,10-Cellobiosan ist aber, wie weiter oben auseinandergesetzt, aus räumlichen Gründen nicht möglich und fehlt in der Aufzählung der von der Strukturlehre erlaubten Cellobiosane. Worum es sich bei den kürzlich von BERGMANN, HERZOG und JANCKE[1] untersuchten Biosanen handelt, muß noch experimentell geklärt werden.

Ebenso wie die hier wiedergegebenen Ansichten von HERZOG ist heute auch die besonders von HESS lange Zeit verfochtene Theorie, daß die Cellulose ein Glucosan sei, als durch FREUDENBERG und BRAUN[2] widerlegt zu betrachten[3]. Abgeschlossene Struktureinheiten von 3 oder mehr als 4 Glucoseresten scheiden aus, da sie mit dem Röntgenogramm unter keinen Umständen vereinbar sind.

Auf der anderen Seite haben sich kürzlich SPONSLER und DORE[2], FREUDENBERG[3] und HAWORTH[1] klar zugunsten einer Fomulierung mit offener Kette ausgesprochen. Von der Untersuchung der Quellung ausgehend, hat endlich KATZ[2] die Existenz von „Micellarfäden", die die Krystallite zusammensetzen, angenommen.

7. *Die Micellen der Cellulose.*

Daß die Cellulose aus Krystalliten, die wir von jetzt an auch *Micellen* nennen wollen, aufgebaut ist, geht aus den Aufnahmen von SCHERRER und R. O. HERZOG hervor.

Über die *Größe der Krystallite* geben zwei Befunde Aufschluß: der *Diffusionskoeffizient* und die *Breite der Röntgeninterferenzen*. Aus beiden läßt sich folgern, daß immer je 6000—10000 Glucosen zu einem Teilchen (Micelle oder Krystallit) vereinigt sind. Über die *Form* läßt sich keine genaue Angabe machen; man weiß aber, daß die Teilchen durch Zug leicht orientierbar sind, also länglich sein müssen (Streckspinnen). Wir nehmen nach neuen eigenen Messungen an, daß Ketten von etwa 100 Glucosen vorliegen und daß immer je 60—100 solcher Ketten ein Teilchen bilden.

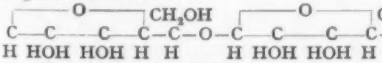
Über die *Lage der Micellen* in verschiedenen Fasern oder Cellulosepräparaten sind wir aus vielen Untersuchungen der letzten Jahre, namentlich den im Faserstoffinstitut unter R. O. HERZOGS Leitung ausgeführten, unterrichtet. In den Bastfasern wie Hanf, Ramie, sind die Micellen sehr gut zueinander parallel orientiert, weniger gut in den meisten Kunstseiden, gar nicht in den Stoffen wie Cellophan (Fig. 7h u. i).

Wie aus obigem hervorgeht, ist es hier wohl zum erstenmal gelungen, *den Aufbau einer natürlich gewachsenen Substanz vom makroskopischen Gebilde an bis zum Atom zu durchschauen*. Die Fig. 7a—i geben schematisch diesen Zusammenhang wieder.

8. *Chemisches und physikalisches Verhalten der Cellulose.*

Die neue Erkenntnis vom Bau der Cellulose läßt nun auch viele Eigenschaften und Reaktionen der Cellulose verstehen. Die *Festigkeit des Fadens* in der Faserachse erklärt sich durch die Länge und Lagerung der Glucoseketten, ihre geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber Säuren dadurch, daß die Säuren hydrolytisch die glucosidischen Bindungen sprengen und dadurch den Zusammenhalt lockern. Bei der Quellung tritt eine Verbreiterung nur in der Dicke, kaum in der Länge ein, was sich dadurch erklärt, daß die Länge des Glucosefadens erhalten bleibt, während sich zwischen die Glucosefäden oder auch zwischen die länglichen Micellen Quellmittel einschieben können. Bei der Einwirkung von 17proz. Lauge (Mercerisierlauge) schieben sich die Na-Ionen erst in die Zwischenräume zwischen die Micellen ein und dringen dann ins Gitter ein, wobei ein Auseinanderdrängen der Ketten und ein Wellen derselben stattfindet. Dies ist zum Teil verantwort-

trosereste an. Im Falle rhombischer Symmetrie folgt folgende Kettenform:



[1] Naturwiss. **16**, 464 (1928).
[2] Coll. symp. Monograph **1926**, 174.
[3] Liebigs Ann. **460**, 295 (1928).

[1] Helvet. chim. Acta **11**, 548 (1928).
[2] HESS, Die Chemie der Zellulose **1928**, 649.

lich für die Kontraktion bei der Alkalibehandlung. Esterifiziert oder veräthert man unter Erhaltung der Faser, so wird die Faser nur in der Dicke aufgeweitet. Dies ist ebenso wie die Quellung durch die Lagerung der OH-Gruppen quer zur Faserachse zu erklären.

9. *Der Aufbau des Chitins*[1].

Das Chitin zeigt, wie HERZOG[2] zuerst mitgeteilt und GONELL[3] näher untersucht hat, ein deutliches Faserdiagramm mit der Faserperiode 10,4, also annähernd der gleichen, wie sie die Cellulose besitzt. Die Analyse des Röntgendiagramms ergibt, daß die Faserachse eine digonale Schraubenachse darstellt, was auf einen ähnlichen Bau schließen läßt. In der Tat sprechen genauere röntgenographische Überlegungen, wie auch die Diskussion des vorliegenden chemischen Materials, dafür, daß die Krystallite des Chitins aus Hauptvalenzketten bestehen, die ihrerseits aus ringförmigen Acetyl-Glykosaminresten in glykosidischer Bindung zusammengefügt sind.

Die Mizelle des Chitins ist ähnlich groß wie die der Zellulose: etwa 1000—2000 Acetyl-Glykosaminreste bilden eine Micelle.

10. *Der Aufbau des Kautschuks*[4].

Der Kautschuk zeigt, wie J. R. KATZ gefunden hat, in gedehntem Zustand ein Faserdiagramm. Seine Deutlichkeit in Verbindung mit den vorliegenden chemischen Tatsachen ermöglichte uns eine sehr genaue Konstitutionsanalyse. In gedehntem Kautschuk sind parallel der Faserachse lange Ketten angeordnet, die aus Isoprenresten oder richtiger aus den Resten

$$-CH_2-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2- \quad \text{oder}$$

$$-CH=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_2-$$

aufgebaut sind. Je zwei solcher Reste um 180° gegeneinander gedreht und um $^1/_2$ Faserperiode verschoben, somit eine digonale Schraubenachse aufbauend, füllen den Raum einer Faserperiode aus. Der Aufbau ist rhombisch (Raumgruppe V_4) und steht dem monoklinen Aufbau der Cellulose (C_2^2) und des Chitins sehr nahe. Die Länge der Micelle und damit die durchschnittliche Länge der Hauptvalenzkette beträgt 300—600 Å, was 75—150 Isoprenresten entspricht.

Wir möchten glauben, daß die elastischen Eigenschaften des Kautschuks darauf beruhen, daß die gestreckten Ketten die Neigung zeigen, sich zu krümmen. Ähnlich wie wir die Ursache der Spannung bei der Mercerisierung der Cellulose wenigstens teilweise in einem Effekt in der Hauptvalenzkette sehen, würden wir auch hier die makroskopische Eigenschaft auf eine molekulare zurückführen können.

Die Micellen des Kautschuks sind in gedehntem Zustande länglich und wahrscheinlich etwa ebenso groß wie die der Cellulose. Im unvulkanisierten Kautschuk zeigen die Micellen das Bestreben, sich zu entdehnen, was nur möglich ist, wenn sie aneinander gleiten können. Im vulkanisierten Kautschuk hört die Fähigkeit zur Entspannung (bleibenden Dehnung) auf. Wir erklären das auf Grund besonderer Versuche damit, daß durch die Vulkanisation die einzelnen Micellen durch Schwefelbrücken chemisch aneinander geheftet sind, so daß sie die Fähigkeit zum Gleiten nicht mehr besitzen.

11. *Der Aufbau des Seidenfibroins*[1].

Naturseide verschiedener Herkunft zeigt, wie HERZOG[2] und JANCKE gefunden und BRILL[3] näher untersucht hat, ein deutliches Faserdiagramm mit einer Faserperiode von 7 Å. Als Bausteine kommen nach BRILL Glycyl-alanylreste in Betracht, deren 4 in einem Elementarkörper sich vorfinden.

Da die physikalischen Eigenschaften der Seide, insbesondere ihre Festigkeit und Unlöslichkeit es uns ausgeschlossen erscheinen lassen, daß kleine Strukturmolekeln, z. B. wie HERZOG[4] als wahrscheinlich annimmt, ein Anhydrid des Glycylalanins, die Einzelbausteine der Seide darstellen, kommen wir auch hier zur Annahme von Hauptvalenzketten. Die Dikussion des Röntgenbildes in Verbindung mit der Erörterung der Raumerfüllung führt uns zu einer Auffassung vom Bau der Seide, die in der Fig. 8 wiedergegeben ist.

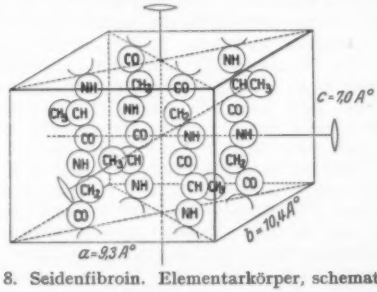


Fig. 8. Seidenfibroin. Elementarkörper, schematisch.

Die Größe der Krystallite muß angenähert derjenigen der Cellulosekrystallite entsprechen, die Hauptvalenzketten sind demnach Polypeptide aus 20 und mehr Glycyl-alanylresten.

Nur etwa die Hälfte der Seide ist nach BRILL

[1] K. H. MEYER und H. MARK, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1936 (1928).
[2] Naturwiss. **12**, 958 (1924).
[3] Z. physiol. Chem. **152**, 18 (1926).
[4] K. H. MEYER und H. MARK, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1939 (1928).

[1] K. H. MEYER und H. MARK, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1932 (1928).
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 2162 (1920).
[3] Liebigs Ann. **434**, 204 (1923).
[4] Naturwiss. **11**, 179 (1923). Helvet. chim. Acta **XI**, 529 (1928).

in krystallisiertem Zustande. Wir müssen annehmen, daß in der amorphen, zwischen den Krystalliten liegenden Substanz ebenfalls Hauptvalenzketten liegen, die aus verschiedenerlei Amidosäureresten zusammengefügt sind und daher kein regelmäßiges Beugungsgitter ergeben können. Auch das Röntgenbild des krystallisierten Anteiles selbst ist verhältnismäßig undeutlich und manche Anzeichen lassen darauf schließen, daß auch im Krystalliten selber Unregelmäßigkeiten des Baues vorkommen können.

Noch weniger deutlich ausgeprägt ist die Krystallitstruktur beim Kollagen, bei Sehnen usw. Man hat den Eindruck, daß die Krystallite auch hier nicht immer aus den gleichen Einzelbausteinen aufgebaut sind, sondern daß auch andere eingefügt sind, die den Aufbau unregelmäßig erscheinen lassen.

12. Der Aufbau anderer hochpolymerer Kolloide.

Wir zweifeln nicht daran, daß auch die in der Natur verbreiteten Stoffe wie Eiweiß, Lignin, Hemicellulose, ferner Stärke und andere Reservesubstanzen nach einem den Hauptvalenzketten ähnlichen Prinzip aufgebaut sind. Nicht immer sind es gerade Ketten, die aus gleichen Einzelbausteinen bestehen und dann ein lesbares Röntgendiagramm ergeben. Wo kompliziertere Lagen der Ketten vorliegen, vielleicht z. B. bei Stärke, ist heute eine Analyse auf Grund der Röntgenbilder noch nicht möglich; am wenigsten aber bei den Verbindungen, bei denen Bausteine verschiedener Art unregelmäßig zu Ketten zusammengefügt sind. Trotzdem sind es sicherlich auch hier die *Assoziationskräfte längerer Hauptvalenzketten*, welche die Micellen oder Kolloidteilchen in sich zusammenhalten können und überhaupt den *kolloiden* bzw. *micellaren Charakter* dieser Substanzen bestimmen.

13. Die Theorie der kleinen Strukturmolekeln.

Wir kommen zurück zu den früheren Ansichten der organischen Chemie, die, geführt vor allem von EMIL FISCHER, in allen hochpolymeren Naturprodukten hochmolekulare Gebilde annahm. Es erscheint heute kaum noch verständlich, wodurch eigentlich so viele Forscher dazu gekommen sind, die frühere durch chemische Befunde gut fundierte Annahme längerer Ketten oder größerer Moleküle zu verlassen. Dies ist wohl sicher unter dem Eindruck physikalischer Ergebnisse geschehen, die falsch ausgewertet wurden.

Ähnliches zeigte sich schon einmal, als man unter der Wucht des durch die Röntgenographie auf anorganischem Gebiet gewonnenen Tatsachenmaterials die Moleküle in festem Zustande aufgab und die Krystalle sich direkt aus Atomen aufgebaut denken mußte. Diese für Ionengitter zutreffende Vorstellung wurde unrichtigerweise und ohne genügendes Material zeitweise auch auf organische Krystalle übertragen. Selbst PAUL v. GROTH unterschied scharf z. B.: „den wirklichen krystallinischen Zustand, d. h. den Aufbau aus den Atomen von dem aus Molekülen zusammengesetzten krystalloiden Zustand"[1]. Heute ist diese Vorstellung gefallen.

Diesmal hat wohl die Entdeckung, daß der röntgenographisch ermittelte Elementarkörper der Cellulose klein ist, die Spekulation über die kleinen Struktureinheiten hervorgerufen. So sagt z. B. HERZOG[2], daß nicht mehr als *n*-Moleküle in der Zelle (Elementarkörper) liegen, wobei *n* nicht kleiner als 1 sein kann. Daraus schließt er, daß das Molekulargewicht der untersuchten Verbindungen nicht extrem groß ist und ihre chemische Widerstandsfähigkeit und Unlöslichkeit auf andere Gründe zurückgeführt werden muß.

Es ist aber vollkommen falsch, in dem Elementarkörper die Abgrenzung für das organische Molekül, d. h. für den durch Hauptvalenzen zusammengehaltenen Atomkomplex zu suchen[3]. Der Elementarkörper ist vielmehr ein *rein geometrischer Begriff*, der erst zusammen mit Raumüberlegungen am Molekülmodell zu valenzchemischen Betrachtungen herangezogen werden kann.

14. Das Gesetz der Additivität der Molekularkohäsion.

Dem organischen Chemiker war es von jeher geläufig, daß niedrigmolekulare organische Verbindungen leichter flüchtig und löslich sind als höher molekulare. Wir haben nun die Kräfte, welche die Moleküle zusammenhalten, genauer studiert, um die Unterschiede zwischen niedrig- und hochmolekularen Stoffen quantitativ zu fassen.

Besonders charakteristisch für die hochpolymeren organischen Verbindungen sind ihre eigenartigen mechanischen Eigenschaften und der kolloide (micellare) Charakter ihrer Lösungen. Beide haben ihren Grund in einem besonders festen Zusammenhalt ihrer Einzelteilchen oder Moleküle, der weit fester ist als beispielsweise in den Molekülgittern gewöhnlicher organischer Verbindungen. Ein Maß für die Kohäsion ist die Energie, welche man aufbringen muß, um die einzelnen Moleküle oder bei hochpolymeren Stoffen die Hauptvalenzketten voneinander zu trennen, sie gewissermaßen vom festen bzw. flüssigen in den gasförmigen Zustand zu überführen. Diese Energiegröße ist die *molekulare Verdampfungswärme*. Aus ihr läßt sich bekanntlich nach einer von TROUTON aufgefundenen empirischen Regel die Siedetemperatur berechnen.

Nun lagen Anzeichen dafür vor, daß sich die Verdampfungswärme von verschiedenen Verbindungen additiv aus Inkrementen der einzelnen Gruppen zusammensetzt. Das regelmäßige Ansteigen des Siedepunktes bei homologen Verbindungen, ferner die TRAUBEsche Regel über die Oberflächenaktivität homologer Reihen gehören hierher. Wir haben nun, da uns die Kenntnis der Verdampfungswärmen für alle unsere Betrachtungen von großer Wichtigkeit schien, und da nur eine

[1] Naturwiss. **7**, 648 (1919).
[2] Naturwiss. **12**, 956 (1924).
[3] Hierauf hat besonders H. MARK hingewiesen, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2982 (1926).

Arbeit von FAJANS[1] über die Sublimationswärme isomerer Verbindungen vorlag, veranlaßt, daß das in der Literatur vorhandene Material gesichtet und nach Additivität gesucht wurde. Herr Dr. DUNKEL hat die Verdampfungswärmen bei vergleichbaren Temperaturen zusammengestellt und die folgende Gesetzmäßigkeit gefunden:

Die molekulare Verdampfungswärme organischer Verbindungen läßt sich additiv berechnen aus Inkrementen einzelner Gruppen. Sie ist also ebenso wie die Molekularrefraktion in erster Annäherung eine *additive* Eigenschaft. Wir wollen die auf ein Mol berechnete Größe in Analogie zur Molrefraktion und dergleichen von jetzt an als *Molkohäsion* bezeichnen. In folgender Tabelle ist das gesichtete Material zusammengestellt. Zum Vergleich sei die Trennungswärme der (Hauptvalenz-) Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung angegeben: sie beträgt 75000 Cal und ist also sehr viel größer als die Molkohäsion einer CH_2-Gruppe. Es rechtfertigt sich daher, wenn wir schematisch unterscheiden zwischen *Hauptvalenzen* und den von ihnen sehr verschiedenen *Assoziationskräften*. Dieser Unterschied wird noch dadurch bekräftigt, daß wir einer Hauptvalenz-C-C-Bindung die Entfernung 1,5 Å, dagegen einer Assoziationsbindung, wie sie beispielsweise zwischen zwei benachbarten CH_2-Gruppen in zwei verschiedenen Laurinsäuremolekeln besteht, die Entfernung 3,5—5,5 Å zuordnen können. Dementsprechend können wir auch zwischen *Polymerisation* und *Assoziation* unterscheiden: unter *Polymerisation* versteht man zweckmäßig den *Zusammentritt von Molekülen unter Schließung von Hauptvalenzbindungen*; unter *Assoziation* die *Zusammenlagerung durch van der Waalsche Kräfte und Nebenvalenzen*, für die ein zweckmäßiges Maß die *Molkohäsion* bildet.

Inkremente der Molkohäsion in cal.

Gruppe	
$-CH_3$	1790
$-CH_2-$	990
$-CH-$	−380
$-OH$	7250
$-CO-$	4270
$-COOH$	8970
$-COOCH_3$	5650
$-O-$	1630
$-NH_2$	3310

Molkohäsionen:

Verbindung	Gefunden	Aus obigen Inkrementen berechnet
C_2H_6	3570	3580
C_3H_8	4510	4570
C_4H_{10}	5595	5560
C_5H_{12}	9515	9520
C_2H_5OH	10000	10030
C_3H_7OH	11030	11020
$C_3H_5(OH)_3$	23070	23350
$C_6H_{12}O_6$(Glucose)	—	37000
Glucoserest in der Cellulose	—	etwa 24000

[1] Z. physik. Chem. **99**, 395 (1921).

Aus dem Gesetz der Additivität der Molekularkohäsion ergibt sich, daß *isomere, konstitutiv voneinander nicht allzu entfernte Verbindungen in erster Annäherung die gleiche Molkohäsion* besitzen. Hiernach ist es ausgeschlossen, daß Verbindungen von so hoher Molkohäsion wie Cellulose einem Glucosan, Biosan oder Tetrosan isomer sind. Die Vermutung, daß diese Regel durch besonders hohe, bis jetzt noch nie beobachtete Assoziationskräfte durchbrochen werden könnte, findet in keinem einzigen sicheren Experiment eine Stütze und würde sich auch mit unseren heutigen Kenntnissen der Atomdynamik nicht vereinigen lassen. *Die Annahme, daß kleine Sturktureinheiten die Bausteine hochpolymerer Stoffe bilden, wird hierdurch definitiv ausgeschlossen* und verschwindet hoffentlich nunmehr aus der Diskussion.

Die Berechnung der Verdampfungswärme ermöglicht ferner eine Voraussage, wann Verbindungen nicht mehr unzersetzt destillierbar sind. Ist nämlich die Verdampfungswärme ebenso groß wie die zur Trennung einer innerhalb des Moleküls befindliche Hauptvalenzbindung notwendige Energie, so werden beim Verdampfen auch diese Bindungen angegriffen: es tritt Zerstörung des Moleküls ein. Es läßt sich schätzen, daß Kohlenwasserstoffe von etwa 60—100-CH_2-Gruppen, daß ferner hydroxylhaltige Verbindungen von mehr als 15 freien Hydroxylgruppen nicht mehr unzersetzt destillierbar sind.

15. Die Micellarkräfte.

Die Hauptvalenzketten sind von bestimmten Längen an so fest miteinander durch Kohäsion verbunden, daß sie sich in Lösung nicht voneinander trennen, sondern Micellen bilden. Solche höheren Kohäsionskräfte wollen wir als *Micellarkräfte* bezeichnen. Die Micellarkraft (Molkohäsion) einer Kette von 60 Glucoseresten, wie wir sie in der Cellulosemicelle annehmen müssen, berechnet sich zu 60 × 24100 = etwa 1500000 cal. Einer Kette von 100 Isoprenresten entspricht eine Micellarkraft von ca. 500000 cal.

Es ist interessant festzustellen, daß die Natur bei ihren Gerüststoffen Verbindungen mit gerade denjenigen Gruppen bevorzugt, die besonders hohe Inkremente der Molkohäsion liefern: der Hydroxylgruppe in Kohlehydraten, der Säureamidgruppen in Eiweißkörpern.

Es erwächst jetzt die Aufgabe, die Beziehungen der *Molekularkohäsion* zur *Löslichkeit* sowie zu den *mechanischen Eigenschaften* genauer zu studieren und nach quantitativen Beziehungen zu suchen. Bei Micellen aus sehr langen Hauptvalenzketten wird die Micelle sehr fest gefügt sein, wodurch Unlöslichkeit und festes mechanisches Gefüge zustande kommen. Bei kürzeren Ketten, wie sie bei Abbauprodukten der Cellulose, ferner wahrscheinlich auch bei Stärke, Eiweißkörpern und ähnlichen Substanzen anzunehmen sind, ist das Gefüge lockerer, da die Micellarkräfte geringer sind. Bei noch kleineren Ketten, wie sie z. B. in

Seifen- und Farbstoffmicellen vorhanden sind, stellen sich Gleichgewichte zwischen kolloiden Micellen und krystalloidgelösten Einzelmolekülen ein.

An den Oberflächen der Micellen sind die Micellarkräfte nicht abgesättigt; sie vermögen Adsorptionskräfte auszuüben, in erster Linie auf andere Micellen. So sind sie zweifellos auch für den Zusammenhalt der Micellen aneinander in der Faser verantwortlich.

Da, wo die Micellen nicht eng aneinander liegen, sondern wo durch ihre Form Hohlräume oder Spalten übrig bleiben, vermögen die Micellarkräfte *adsorptiv*, z. B. auf micellenähnliche Gebilde, wie die in Wasser gelösten *substantiven Farbstoffe* zu wirken, deren Moleküle sich nach FREUNDLICHS[1] Untersuchungen zu kleinen länglichen Micellen aneinanderschließen[2].

16. Der Begriff der „chemischen Verbindung" und der „stofflichen Identität".

Der dem Chemiker durchaus geläufige *Begriff der einheitlichen „chemischen Verbindung"* und der damit zusammenhängende Begriff der *stofflichen oder chemischen Identität* zweier Präparate verlieren bei micellaren Verbindungen eigentlich ihren Sinn. Ein Gebilde aus Micellen ist überhaupt nicht in sich als homogen aufzufassen. *Form, Größe, Lagerung* der Micellen sind verschieden oder höchstens in Durchschnittswerten auszudrücken, ebenso die Länge der einzelnen Hauptvalenzketten.

Abgesehen von der chemischen Zusammensetzung des einzelnen Bausteines scheint uns zur Charakterisierung des Gesamtbildes *die mittlere Micellengröße* (Teilchengröße) das wichtigste Kennzeichen zu sein. Aber auch hier muß man sich klar sein, daß es beispielsweise mehr oder weniger willkürlich ist, von welcher mittleren Teilchengröße an ein Produkt noch als Cellulose, und von welcher ab man es als Abbauprodukt bezeichnet.

Weiter ist Rücksicht auf die *Variationsbreite* der Teilchengröße zu nehmen; der Stoff kann aus annähernd gleich großen oder aber aus einem Gemenge von ganz verschieden großen Micellen bestehen. Auch die Micellen selbst können mehr oder weniger inhomogen sein, d. h. aus gleichen oder aus verschieden langen Hauptvalenzketten aufgebaut sein.

So sind die *Variationsbreite* der Micellen wie auch der *Mengenanteil* der *kleinen, mittleren* und *großen* Teilchen weitere wichtige Charakteristika.

Dies alles sind dem Kolloidchemiker geläufige Überlegungen, die aber noch nicht genügend für die eigentliche Chemie der organischen Naturstoffe gewonnen scheinen.

Auf jeden Fall ist es bei Vergleichen micellarer Stoffe ganz unmöglich, aus der Identität einer Eigenschaft, z. B. der Drehung des polarisierten Lichtes[1] oder des Röntgenogrammes, auf die Identität des ganzen zu schließen. Nur nach Vergleich möglichst vieler Eigenschaften kann man von stofflicher Ähnlichkeit, nicht von Identität dieser heterogenen Gebilde sprechen.

Durch diese Darlegungen wird die ungeheure *Variationsmöglichkeit der Micellarverbindungen* erst recht deutlich. Ist sie schon bei Verbindungen aus einem einzigen Baustein, wie es Stärke und Cellulose sind, praktisch unbegrenzt, so wächst sie ins ganz Ungeheure, wenn verschiedene Bausteine zusammengefügt werden. So wird uns jetzt auch die unglaubliche Verschiedenartigkeit der Eiweißverbindungen etwas verständlicher, wie sie sich in Toxinen, Antitoxinen, arteigenem und artfremdem Eiweiß usw. zeigen.

17. Organische Krystalle aus Molekülgittern und Micellenkrystallite aus Hauptvalenzkettengittern.

Im Bau der Krystallite zeigen die Micellarverbindungen einen prinzipiellen Unterschied von den andern Verbindungen der organischen Chemie. Letztere sind aus *Molekülgittern*, bei Salzen möglicherweise auch aus *Ionengittern* aufgebaut. Beim Auflösen des Krystalles in seine Einzelbausteine werden nur *Kohäsionskräfte* oder *Ionenbindungen* gelöst und ebenso beim Krystallisieren aus Lösungen geschlossen. Diese Krystalle sind nach allen 3 Dimensionen nur von Kohäsions- oder Ionenbindungen durchzogen.

Die *Micellarkrystallite* sind nach einer Richtung, nämlich der Faserachse, von einer *Hauptvalenzkette* durchzogen. Beim Zerlegen in die Bausteine müssen also *chemische Bindungen* geöffnet bzw. geschlossen werden. Von einem Umkrystallisieren im gewöhnlichen Sinne wie bei Salzen oder Molekülgittern kann also keine Rede sein.

Auch die Micellen selbst können sich, da sie untereinander nicht ganz gleich sind, nicht zu Krystallen, die man vielleicht als Krystalle zweiter Ordnung bezeichnen könnte, zusammenschließen, so wenig, wie man aus einem Schotterhaufen eine regelmäßige Backsteinmauer aufbauen kann. Will man aus ihnen ein regelmäßiges Gefüge bilden, so müßten die Micellen entweder, wie bei den Seifen, im Gleichgewicht mit freien Molekülen sein, die ihrerseits ein Molekülgitter aufbauen können, oder man muß die Micellen und Hauptvalenzketten zerschlagen (chemisch gesprochen, man muß das Produkt weitgehend abbauen), damit die Abbauprodukte zum Molekülgitter zusammentreten können. Wir müssen daher annehmen, daß alle als krystallisiert beschriebenen Derivate von Kautschuk, Cellulose und dergleichen keine Derivate dieser Produkte sind, sondern Abbauprodukte. Diese Abbauprodukte werden für die Konstitu-

[1] FREUNDLICH und ZOEBER, Z. physik. Chem. 98, 293 (1921).

[2] K. H. MEYER, Cellulosestruktur und substantives Färben. Mell. Textilber. 9, 573 (1928).

[1] Wir müssen uns hier mit aller Entschiedenheit gegen die von KURT HESS eingeführte Methode wenden, nach der die „chemische Identität" von Cellulosepräparaten durch Drehwertsbestimmungen „festgestellt" wird, ohne Rücksicht darauf, daß andere wichtige Eigenschaften nicht übereinstimmen.

tionsaufklärung gewiß von Bedeutung sein. Rückschlüsse von ihren Eigenschaften, namentlich ihrem Molekulargewicht zu denen der Ausgangsmaterialien sind aber nur mit großer Vorsicht zu ziehen, da sie ja durch ganz prinzipielle Unterschiede (Einheitlichkeit und Molekulargröße) von denselben abweichen.

Den Krystallen aus Hauptvalenzketten sind anzuordnen die Krystalle aus *Hauptvalenznetzen*. Bei ihnen ist der Krystall nach 2 Dimensionen von Hauptvalenzbindungen durchzogen, die zusammen ein Netz bilden. Ein Beispiel hierfür ist der Graphit und die aus ihm unter Erhaltung des Hauptvalenznetzes entstehende Graphitsäure.

Nach allen 3 Dimensionen von Hauptvalenzketten mit C—C-Bindungen durchzogen ist der Diamant; ein Diamantkrystall bildet ein „Hauptvalenzgitter".

18. Reaktionstypen bei Micellarverbindungen.

Die Micellarverbindungen vermögen nach zwei Typen zu reagieren. Der erste Typ ist die sog. *permutoide Reaktion*, deren Zustandekommen durch die Feststellung der *Hauptvalenzketten* verständlich wird. Hierbei reagiert der ganze Krystall durch, ohne daß sein Gefüge gesprengt wird. Sie ist eine charakteristische Eigenschaft der organischen Kolloide, die sie mit Kieselsäure, Silikaten (z. B. Chabasit) und dergleichen gemein haben, die sie aber von den künstlichen suspensoiden Kolloiden der anorganischen Chemie (z. B. kolloidem Gold), deren Gittergefüge in 3 Dimensionen gefestigt ist, abhebt. Die Hauptvalenzketten bleiben bei der permutoiden Reaktion intakt und halten dadurch das Gefüge der Micellen selbst, wie überhaupt den aus orientierten Micellen bestehenden Stoff zusammen. In den beiden andern Dimensionen tritt, wie wir es bei Quellung und Veresterung der Cellulose gesehen haben, Einlagerung von Reagenzien, Reaktion mit den quer zur Faserachse stehenden Gruppen und damit Aufweitung ein. Erkannt wird die permutoide Reaktion am besten durch die Änderung des Gittergefüges, die sich im Röntgendiagramm zeigt. Diese besonders von KATZ[1] eingeführte Methode ist von großem Wert, weil es äußerlich oft nicht zu erkennen ist, ob eine Substanz nur in Zwischenräume zwischen die Micellen oder in diese selbst eindringt. Als *zweiten Reaktionstyp* verzeichnen wir *die micellare Oberflächenadsorption*; die außerordentlich große Oberfläche der Micelle vermag so viel Fremdstoffe zu binden, daß man ohne Röntgenographie an ein völliges Durchreagieren glauben würde[1].

19. Das pseudostöchiometrische Verhältnis.

Wie man aus der Fig. 7g, die den Querschnitt einer Micelle darstellt, sieht, kann man die Gesamtzahl der Ketten aufteilen in solche, welche an der Oberfläche einer Micelle stehen und solche, welche im Innern derselben sind. Bestehen z. B., wie es wahrscheinlich ist, die Micellen der Cellulose aus Bündeln von rund 60 Glucoseketten zu je 100 Glucoseresten, so liegen 40—50% der Hydroxylgruppen an der Oberfläche, die übrigen im Innern. Substanzen, die zwar die Möglichkeit haben, in die Hohlräume zwischen die Micellen einzudringen, aber nicht in die Micellen selbst, werden nur mit den Hydroxylgruppen an der Oberfläche in Reaktion treten. Hierdurch werden bei Messung der Aufnahme (Adsorption) gewisser Stoffe manchmal *stöchiometrische Verhältnisse* auftreten, die ihren Grund *nicht in dem Vorhandensein einer stöchiometrischen Verbindung, sondern in dem Verhältnis Oberfläche zu Inhalt haben*. Das gleiche kann auch eintreten, wenn eine Verbindung zunächst an der Oberfläche fixiert wird und dann erst bei höherer Konzentration oder längerer Einwirkungszeit ins Innere einwirkt. So soll z. B. Alkali auf Cellulose in der Weise einwirken, daß eine definierte Verbindung von ein Mol Alkali auf zwei Glucosereste entsteht. Nach unserer Meinung ist beim Eintritt dieses Verhältnisses die Oberfläche abgesättigt. Bei weiterer Erhöhung der Konzentration wird mehr Alkali aufgenommen und, wie das Röntgenbild zeigt, das Gitter gelockert.

Als Oberflächenreaktion fassen wir auch die *Vulkanisation des Kautschuks* auf; sie führt zur chemischen Verknüpfung der Micellen durch Schwefelbrücken und damit zur Verfestigung des ganzen Gefüges.

20. Die Reaktionsweise und die Reaktionsprodukte micellarer Verbindungen.

Die Reaktionen micellarer Verbindungen sind typisch heterogen und daher mit den meist in homogenen Systemen ausgeführten Reaktionen der organischen Chemie nicht zu vergleichen. Größe der inneren Oberfläche, ferner Vorbehandlung, Vorquellung, mehr oder weniger rasches Eindringen der Reagenzien spielen neben der Temperatur in entscheidender Weise mit. Je nach den Bedingungen kann die gleiche Reaktion zu verschiedenen Produkten führen, die unter Umständen analytisch kaum voneinander zu unterscheiden und doch im inneren Bau deutlich verschieden sind.

Diese Inhomogenität kann sich sowohl auf verschiedene äußere und innere Schichten der Faser als auch auf die einzelnen Micellen erstrecken: die Micelle kann *gleichmäßig* oder *ungleichmäßig* durchreagiert haben.

Die Literatur über Cellulose und andere Kolloide ist überreich an Beispielen für solche ungleichmäßige Reaktionen. Genannt sei hier die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Cellulose, die zu einem ganz uneinheitlichen Körper, der sog. Oxycellulose führt.

Hiernach hat das früher so übliche Suchen nach *stöchiometrischen Formeln* für Derivate micellarer Verbindungen, z. B. für Oxycellulose, oft gar keinen Sinn. Die Gesamtanalyse kann nur mit

[1] HESS, die Chemie der Cellulose, Abschnitt KATZ, Micellartheorie und Quellung der Cellulose. Leipzig 1928.

größter Vorsicht zur Aufstellung einer „*Formel*" herangezogen werden.

Wir sehen, daß auch der in der organischen Chemie nützliche und scharf definierte Begriff der Isomerie hier modifiziert werden muß, wächst doch die Zahl möglicher „Isomerer" hier ins Unendliche.

Auch der dem organischen Chemiker vertraute und unentbehrlich scheinende *Begriff des chemischen Moleküls* läßt sich kaum in die Micellarchemie übernehmen. Es ist unzweckmäßig, die von uns als Hauptvalenzketten bezeichneten Einheiten, die ja verschiedene Länge besitzen, als Moleküle zu bezeichnen; denn ihre mittlere Größe läßt sich nicht mit den osmotischen Methoden einer Molekulargewichtsbestimmung feststellen, vielmehr ergeben diese das Gewicht einer aus vielen Ketten gebildeten Micelle. Deshalb ziehen wir den eindeutigen Ausdruck „*Teilchengröße*" oder „*durchschnittliche Micellengröße*" für diese vor. Zum mindesten sollte, wenn in Zukunft das Wort „Molekulargewicht" gebraucht wird, angegeben werden, ob damit Micellargewicht oder Gewicht einer Hauptvalenzkette gemeint ist.

Wir sehen, daß in diesem Gebiete uns die gewohnten klassischen Begriffe der organischen Chemie im Stiche lassen oder daß wir sie nur mit Vorsicht verwenden können. Wir müssen dies klarstellen, um neue Begriffe aufbauen zu können, die für das gedankliche Eindringen in die neuen Probleme und zur Gewinnung von Fragestellungen experimenteller Art notwendig sind. Andererseits können wir konstatieren, daß uns die physikalischen Ergebnisse zusammen mit einer vertieften und präzisierten Strukturlehre zu einem Einblick in den Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe geführt haben, der noch vor kurzem in weiter Ferne[1] zu sein schien.

[1] Vgl. hierzu die Diskussion über hochmolekulare Verbindungen auf der Naturforschertagung in Düsseldorf 1926, referiert in Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2973 bis 3043 (1926); ferner das kürzlich erschienene Buch von Heß, Chemie der Cellulose, Abschnitt „Konstitutionsfragen".

Besprechungen.

BROCKMANN-JEROSCH, H., **Die Vegetation der Schweiz.** Pflanzengeographische Kommission der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft, Beiträge zur geobotanischen Landesaufnahme **12**, II. Lieferung. Bern: Hans Huber 1927. S. 161—288, mit vielen Figuren, Tabellen u. Karten, 3 Tafeln, einer Beilage u. einer farb. Vegetations- u. Wirtschaftskarte 1 : 600000. 16×23 cm. Preis Fr. 9.—.

Auch die vorliegende Lieferung (über die erste vgl. diese Zeitschr. 1925, S. 367) ist noch ganz der Darstellung der die Pflanzenverbreitung und die Gestaltung der Pflanzendecke beeinflussenden klimatischen Faktoren gewidmet, und zwar wird zunächst diejenige der Niederschlagsverhältnisse durch die Betrachtung von Abfluß und Verdunstung, der Minima der Niederschläge und der Niederschläge in fester Form zu Ende geführt. Dabei ergibt sich hinsichtlich der Verdunstungsgröße das überraschende Resultat, daß weniger die Bodenbeschaffenheit, die Meereshöhe und die Pflanzendecke als der Klimacharakter für dieselbe maßgebend ist; die mehr ozeanischen Gebietsteile des Nord- und Südabfalls des Gebirges haben kaum eine größere Verdunstungsmenge als das Mittelland, die zentralen Teile mit dem mehr kontinentalen Klimacharakter dagegen zeigen trotz der wenigen Regentage, der geringen Niederschläge und der xerophileren Vegetationsdecke die größten Verdunstungsbeträge. Von den Ausführungen über die Minima der Niederschläge sei vor allem die kartographische Darstellung der Verbreitung der sommerlichen Trockengebiete mit weniger als 400 mm Niederschlagsmenge hervorgehoben; sie zeigt die West- und Ostschweiz einheitlich durch das Mittelland verbunden, von dem aus das Trockengebiet über den Plateaujura an den Rand der oberrheinischen Tiefebene und den Bodensee hinübergreift, während von Basel aus sich ein Trockengebiet der Birs entlang in den Kettenjura hineinzieht und ähnlich in der Westschweiz vom Mittelland aus sich Trockengebiete in die einzelnen Täler bis zum Fuße der Hauptketten erstrecken; im Inneren des Gebirges zeichnen sich das Wallis mit seinen Nebentälern, wobei aber das Unterwallis durch eine Niederschlagsschwelle vom Mittelland gegen außen abgegrenzt ist, und in Graubünden getrennt voneinander das Rheingebiet, das Inngebiet und das der Adda zugehörige Puschlav als Trockengebiete ab. Sehr dankenswert ist sodann die in dieser Art in der Literatur bisher kaum vorhandene Zusammenstellung der pflanzengeographisch wichtigsten, den Schneefall betreffenden Gesichtspunkte, in der Verf. sich nicht, wie es sonst meist geschieht, auf die Frage nach der Grenze des ewigen Schnees beschränkt. In rein meteorologischer Hinsicht ergibt sich zunächst, daß die niederschlagsreichen Gebiete auch in gleicher Meereshöhe einen größeren prozentualen Anteil des Schnees an den Gesamtniederschlägen haben und daß ferner den äußeren Alpenketten weitaus mehr Schneefalltage zukommen als den inneren in gleicher Meereshöhe. Von den Wirkungen des Schneefalles werden besonders die Schädigungen der Gehölzvegetation (Gipfelbruch, Umbiegen des Stammes, Entastung, Astbiegung, Baumwurf) durch eigene Beobachtungen und solche aus der forstlichen Literatur erläutert, wobei sich zeigt, daß die größten Schädigungen nicht in großer Meereshöhe zu suchen sind, sondern in erstaunlich niedrigen Höhenlagen vorkommen, wenn hier zu abnorm später Jahreszeit nasser Schnee in die bereits begrünte Vegetation bei ruhiger Luft hineinfällt, wobei schon eine geringe Schneehöhe genügt, um die bedeutendsten Schneedruckschäden hervorzurufen. Am meisten leiden gleichaltrige, aus Kahlschlag und künstlicher Pflanzung hervorgegangene Reinbestände; in den verschiedenaltrigen, lichten Beständen ergreift der Schneedruck Einzelpflanzen und dürfte daher für die Auslese der Arten in größerer Höhenlage, wo häufig Sommerschneefälle vorkommen, von allergrößter Bedeutung sein; pflanzengeographisch ist daneben auch die indirekte Wirkung auf die Untervegetation zu beachten, da die Zerstörungen durch Schneefall wie eine künstliche Waldlichtung wirken. Hinsichtlich des Schutzes, den die Schneedecke im Winter vor zu starker Ausstrahlung und Transpiration bei kaltem Boden gewährt, hebt Verf. besonders das Fehlen vieler Arten im Mittelland hervor, die eigentlich durch ihre Verwandtschaft nach wärmeren Gebieten weisen und für die die Temperatur- und Feuch-

tigkeitsverhältnisse des Sommers kein Hindernis bedeuten können, da diese noch günstiger sind als in den Alpen, in denen sie aber Dank der regelmäßigen Schneedecke die kalte Jahreszeit leichter durchzuhalten vermögen; die diesen Arten gehört u. a. auch die Alpenrose (Rhododendron), deren bis zur Baumgrenze emporsteigendes Gesträuch gerade in der subalpinen Stufe in Gegenden mit mächtiger Schneedecke am schönsten entwickelt ist. Die Betrachtungen über das Wandern der temporären Schneegrenze zeigen, daß diese auch in nicht weit voneinander abliegenden Gebieten der Schweiz sich zu gleicher Zeit in verschiedener Meereshöhe befinden kann, daß also auch hierin die Vielgestaltigkeit des Klimas zum Ausdruck kommt; wichtiger noch ist, daß die schneefreie Zeit in den nördlichen Kalkvoralpen in gleicher Meereshöhe unvergleichlich kürzer ist als in den Zentralalpen, während der Jura eine vermittelnde Stellung einnimmt. Weitere Betrachtungen gelten den schneefreien Stellen oberhalb der Schneegrenze, die meist Jahr für Jahr am gleichen Orte entstehen und an denen nicht alle Arten, ja nicht einmal die vorherrschenden einen zweckmäßigen Rhythmus zu besitzen scheinen, sowie ferner den Wirkungen der Schneedecke in mechanischer Hinsicht (Lawinen), auf das Klima (Temperatur, Licht) und den Boden; in letzterer Hinsicht ergibt sich, daß die Podsolierung vor allem dort groß zu sein scheint, wo ein langsames Abschmelzen des Schnees bei aufgetautem Boden stattfindet, klein dagegen bei gleichen Niederschlagsmengen, wo der Boden während der Schneebedeckung gefroren bleibt. Weiterhin werden auch die Wirkungen von Tau und Reif, sowie von Rauhreif und Hagel gewürdigt, die aber im ganzen mehr den Charakter von örtlich beschränkten und Einzelvorkommnissen tragen. Im letzten Drittel des Heftes wendet sich Verf. sodann der Erörterung der Wärmeverhältnisse zu, die sich folgendermaßen gliedert: I. Einstrahlung der Sonne (Sonnenscheindauer, -intensität, Strahlung des Himmels); II. Ausstrahlung; III. lokale Wärmestrahlung; IV. Temperaturmittel als klimatographische Faktoren, gesondert betrachtet für das Mittelland, den Jura, die oberrheinische Tiefebene und die Alpen. Überall wird das grundsätzlich Wichtige scharf herausgearbeitet und die Mannigfaltigkeit, die an den vielgestaltigen Standorten der Schweiz auch in dieser Hinsicht herrscht, erläutert; an der Hand der zum Schluß gegebenen Diagrammdarstellungen erweist Verf. wieder den Einfluß großer Massenerhebung, der sich dahin auswirkt, daß Gebiete mit großen Massen im Sommer verhältnismäßig warm, im Winter dagegen kalt sind und größere Extreme aufweisen, wogegen durchtalte Alpenteile kleinere Extreme besitzen und sich dem ozeanischen Klima nähern.

W. WANGERIN, Danzig-Langfuhr.

TOBLER, FR., **Der Flachs als Faser- und Ölpflanze.** Herausgegeben unter Mitarbeit von BREDEMANN, OPITZ, RJABOFF, SCHILLING. Berlin: Julius Springer 1928. VI, 273 S. und 71 Textabbild. 15×23 cm. Preis geb. RM 19.50.

Mit diesem wissenschaftlichen Handbuch ist dem am Flachs Tätigen, vor allem dem Anbauer, ein Werk beschert worden, das, wie nur wenige, die Nutzung der Wissenschaft durch die Praxis und die Befruchtung der gelehrten Forschung aus der Industrie vor Augen führt. Sehr weise hat der Herausgeber dabei eine scharfe Grenze gezogen zwischen den wissenschaftlichen Grundlagen der Technik und der eigentlichen Technik selbst. So kann das Werk als erste grundlegende und zusammenfassende Darstellung des wissenschaftlich-praktischen Wissens um den Flachs aufgefaßt werden, aus der der geschulte Praktiker große Vorteile ziehen und auf welcher er weiter bauen kann.

In wohlgewählter Arbeitsgemeinschaft hat hier der Herausgeber mit seinen Mitarbeitern zuerst die Flachspflanze als solche, Gestalt, Vorkommen, inneren Bau der Pflanze, Strukturverhältnisse der Faser, Anbaugebiete, Geschichte des Flachsbaues (TOBLER), die Züchtung des Flachses (BREDEMANN), den Anbau desselben (OPITZ), seine Krankheiten und die vorkommenden Unkräuter (SCHILLING) in umfassender Weise und durch zahlreiche Abbildungen erläutert abgehandelt. Der Beitrag von SCHILLING über die Krankheiten, Schädigungen und Unkräuter ist als erste derartige Zusammenfassung dieses Gegenstandes besonders hervorzuheben. Dann folgt die Verarbeitung und die Verwendung des Ertrages mit Beiträgen über die Ernte des Flachsstrohes, die Ernte der Früchte (TOBLER), die Nutzung des Flachsstrohes (TOBLER und RJABOFF) mit den Kapiteln über Röstverfahren, chemische Aufschließung, Brechen, Schwingen u. a. m. Die Fragen des Röstens und chemischen Aufschließens sind nur kurz skizziert, und es ist nicht ersichtlich, weshalb der Herausgeber nicht auch die wissenschaftlichen Grundlagen der Röste usw. in gleicher Tiefe mit hineinbezogen hat, wie diejenigen der Züchtung, des Anbaues, der Krankheiten usw. Auch hier wäre eine erschöpfendere Behandlung der gesamten Röstfrage mit ihrem Auf und Ab im ganzen Zusammenhange besonders willkommen. Zuletzt wird der Leinsamen und seine Verwendung, die Ölleinsaaten, das Leinöl, Leinkuchen und Leinmehl einer übersichtlichen und erschöpfenden Besprechung durch SCHILLING unterzogen.

Hervorzuheben ist noch die ganz besonders wertvolle und in ihrer Art einzigartige Literaturzusammenstellung über Flachsarbeiten am Schluß des Werkes, die jedem die Möglichkeit an Hand gibt, in ein Einzelgebiet tiefer einzudringen. Wir finden hier Veröffentlichungen, die bis in das 18. Jahrhundert reichen und außer der deutschen auch die wichtigste ausländische Literatur. Auch das wirtschaftlich-statistische Material (Weltübersicht über den Leinbau vor und nach dem Weltkriege) und sonstiges Zahlenmaterial hebt den Wert des Buches sehr erheblich. Was den äußeren Bau der einzelnen Abschnitte betrifft, so scheinen verschiedene längere Kapitel nicht ganz übersichtlich: Es fehlt unseres Erachtens an geeigneter Unterteilung mit vorangesetzten Schlagwörtern, stellenweise auch an Kleindruck, um das Grundsätzliche vom Unwesentlicheren sichtbar hervorzuheben. Der gleichförmige, stellenweise zu vortragsmäßig gehaltene Text ermüdet stellenweise reichlich und könnte durch angedeutete Unterteilung usw. übersichtlicher, der Leser frischer erhalten werden. Die Ausstattung des Buches ist, wie man es bei dem Verleger gewohnt ist, mustergültig, die Abbildungen sind zum allergrößten Teil vorzüglich.

Alles in allem kann das Werk nur auf das freudigste begrüßt und auf das wärmste empfohlen werden. Dem Herausgeber muß die Fachwelt zu ganz besonderem Dank verpflichtet sein.

P. HEERMANN, Berlin.

OEHLKERS, FRIEDRICH, **Erblichkeitsforschung an Pflanzen.** Ein Abriß ihrer Entwicklung in den letzten 15 Jahren. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, naturw. Reihe, herausgeg. v. R. E. LIESEGANG, Bd. 18.) Leipzig: Th. Steinkopff 1928. VIII, 203 S. und 10 Abb. 15×22 cm. Preis geh. RM 13.—, geb. RM 14.50.

Der Verf. hat den Stoff in zwei Hauptabschnitte: „Bastardierungsforschung" und „Mutationsforschung" eingeteilt. Im ersten Hauptabschnitt wird nach einer kurzen Darstellung die Entstehung und Wieder-

entdeckung der MENDELschen Regeln die Chromosomentheorie der Vererbung ausführlich abgehandelt; dann folgt der Abschnitt „Protoplasma und Vererbung". Eine kurze Darstellung der verschiedenen Entwicklungszyklen der Pflanzen, insbesondere der Typen des Kernphasenwechsels, ist vorne eingeschaltet.

In einem speziellen Teil wird die genetische Seite von „Sterilität und Letalität" und „Sexualität" (inkl. Selbststerilität) behandelt; letzteres Thema leider allzu summarisch, besonders was die höheren Pflanzen anbelangt. Der zweite Hauptabschnitt behandelt zuerst die Faktorenmutanten (unter Berücksichtigung des multiplen Allelomorphismus) und dann die Mutationen, die auf einer Abänderung des Chromosomenbestandes beruhen.

Die Darstellung stellt an den Leser nicht geringe Ansprüche; sie setzt eigentlich nicht nur eine ziemlich gute Bekanntschaft mit den Grundzügen der Genetik voraus, sondern bringt auch vieles in so kompendös knapper Form, daß manche Abschnitte (z. B. der über *Oenothera*) dadurch sehr schwer lesbar werden. Dazu kommt noch die außerordentlich sparsame Illustration des Buches; ein Mangel, der die Verständlichkeit der Darstellung ebenfalls beeinträchtigt, aber wohl weniger dem Verfasser als vielmehr Herausgeber und Verlag zur Last zu legen sein dürfte. Ob die Beschränkung auf die botanische Erblichkeitsforschung ebenso zu erklären ist, muß dahingestellt bleiben; jedenfalls ist es diese Beschränkung, die den Zweck, dem das Buch offenbar dienen soll, am meisten in Frage stellt. Denn die Darstellung weist infolgedessen manche Lücken auf, die bei Berücksichtigung der zoologischen Genetik leicht auszufüllen gewesen wäre, und der Verfasser hat sich denn auch da und dort genötigt gesehen, Ergebnisse der zoologischen Genetik heranzuziehen. Da dies aber nur an einzelnen Stellen erfolgt, so wird die Darstellung dadurch noch heterogener, als sie es ohnedies schon ist.

Alles in allem ein Buch, welches dem Fachmann zwar sachlich wenig Neues bringt, ihn aber doch mit manchem originellen Gedankengang bekannt macht und durch die besinnliche Art der Darstellung vielfach anregend wirkt. Ob es dem der Genetik Fernstehenden das gibt, was er darin sucht, muß fraglich erscheinen.

KARL BĚLAŘ, Berlin-Dahlem.

Physikalische Mitteilungen.

Die Tonerzeugung durch Spitzen an hohem Wechselpotential und ihre Verwendung als membranloser Lautsprecher. Eine Veröffentlichung der Herren MAX BREUZIGER und FRIEDRICH DESSAUER[1] veranlaßt mich Versuche bekannt zu geben, die ich anfangs des Jahres 1926 im Versuchsfeld der Fabriken Brunnenstraße der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft angestellt habe und die im folgendem beschrieben werden sollen:

Wird eine Spitze als Elektrode an eine Wechselspannung gelegt, so entsteht, bei einer bestimmten Feldstärke ein Ton, dessen Höhe der Periodenzahl der verwendeten Wechselspannung entspricht. Die Vernehmbarkeit des Tones hatte bei den Versuchen seine untere Grenze bei etwa 80 Perioden. Die Intensität des Tones wächst mit seiner Höhe. Erreichbar waren mit der zur Verwendung kommenden Maschine 500 Perioden oder Schwingungen.

Die Reinheit des Tones hing von der Feldstärke ab. Beim Einsetzen der Glimmstärke mischt sich das bekannte zischende Geräusch der Glimmentladung unter. Es ist dies wahrscheinlich der Grund dafür, daß bei 50 Perioden kein hörbarer reiner Ton zustande kommen konnte. Die Feldstärke vor der Glimmstärke genügte dazu nicht.

Die Tonstärke bei konstanter Frequenz nimmt scheinbar proportional der Spitzenzahl zu. Jedoch spielt hierbei der Abstand der Spitzen untereinander und die Art der Platte, auf denen sie befestigt sind, eine Rolle. Bei engstehenden Spitzen auf metallischer Platte war kein lineares Anwachsen festzustellen. Es liegt hierbei sicher eine Störung der Spitzenfelder untereinander und eine Beeinflussung vom Feld der Grundplatte her vor. Bessere Wirkung wurde mit 2 bis 3 cm auseinandergerückten Spitzen auf nichtleitendem Material erzielt.

Versuche mit übergelagerten Gleichstrom. Die Schaltung der Versuchsanordnung geht aus Fig. 1 hervor. Eine 500-Perioden-Maschine speist einen Einphasentransformator, der sekundär einpolig geerdet ist. Der andere Pol ist mit den Spitzen verbunden. Der Gegenpol zu den Spitzen, eine Metallplatte, konnte entweder geerdet oder auf eine Gleichspannung gebracht werden. Letztere wurde als statische Spannung an zwei Hochspannungskondensatoren von zusammen 0,1 μF. abgenommen, um eine vollkommene Gleichspannung ohne Wechselkomponente zu haben. Die Aufladung der Kondensatoren erfolgte über eine Gleichrichterröhre.

Die Versuche waren von dem Gedanken an eine Verwendbarkeit für drahtlose Telephonübertragung als Lautsprecher geleitet. Die Wechselspannung in diesem Falle stellt die ankommende und durch Röhren verstärkte Amplitude der Sprachfrequenz dar. Ihre Höhe ist also in Wirklichkeit ziemlich eng begrenzt. Deshalb

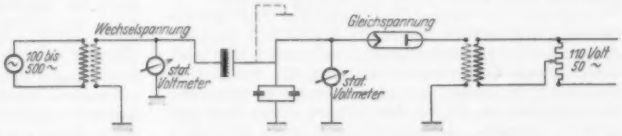


Fig. 1. Schaltung der Versuchsanordnung zur Tonerzeugung durch Spitzenentladungen.

mußte versucht werden, mit kleinster Wechselspannung auszukommen und die für die Tonerzeugung notwendige Amplitude im wesentlichen durch Gleichspannung zu bestreiten. Da aber auch die Höhe nach Möglichkeit 2000 V nicht überschreiten sollte, war von vornherein die Erzeugung der erforderlichen Feldstärke durch kleinsten Spitzenabstand Notwendigkeit.

Es wurden Versuche mit einer Spitzenzahl bis zu 200 Stück gemacht, bei einem Abstand von der Gegenplatte von etwa 2 bis 3 mm. Da leicht ein Überschlag erfolgte, mußte ein Dielektricum zwischen Platte und Spitze geschaltet werden. Hierbei zeigte sich der Einfluß der verschiedenen Materiale. War ein Dielektricum mit praktisch unendlich großem Ohmschen Widerstand (Glimmer) eingeschaltet, so machte eine Steigerung des Gleichpotentials von 0 bis 7000 V wenig aus. Dagegen konnte durch Gleichspannung die Tonstärke wesentlich erhöht werden, wenn man besser leitendes Material (Preßspan) einschaltete. Im ersten Falle konnte nur die Wechselkomponente das Dielektri-

[1] Über eine neue Methode unmittelbarer Steuerung der Luft durch elektrische Schwingungen. Physik. Z. **18**, 654ff. H. **29** (15. Sept. 1928).

cum durchdringen, im zweiten kommt auch die Gleichspannung zur Wirkung. Besonders trat dieser Unterschied hervor, wenn Spitzen und Platte direkt am Dielektricum anlagen. Eine Luftschicht wirkt infolge der Ionisierung wie Material mit geringerem OHMschen Widerstand.

Sehr laute Töne wurden unter Zwischenschaltung von Preßspan und Luft noch bei einer Wechselspannung von 1000 V bei 500 Per und etwa 2000 V Gleichspannung erzeugt. Bei 100 Per war eine Wechselspannung von mindestens 4000 V bei ebenso hoher Gleichspannung zur Erzeugung eines deutlich vernehmbaren Tones nötig. Es muß für die kleinsten Frequenzen die Zahl der Spitzen offenbar noch erhöht werden.

Nachweis der Spitzenwirkung. Der Beweis, daß Spitzenwirkungen und nicht statische Kräfte den Ton hervorbringen, machte insofern Schwierigkeiten, als es nicht ganz leicht war, die Spitzenwirkung der Ränder von zwei glatten Metallplatten als Elektroden auszuschalten. Es gelang erst bei zwei völlig gleichen Preßspanplatten, die beiderseitig mit luftfrei aufgeklebter Zinnfolie belegt waren. Die Ränder der Folie waren bei der einen Platte mit Kompoundmasse umgossen, bei der anderen lagen sie frei. Letztere tönt laut, erstere nur noch sehr wenig. Das geringe Tönen rührte von der Randwirkung durch die Platte hindurch her. Es zeigte sich so genügend deutlich, daß die Tonbildung von der Spitzenwirkung der Ränder herrührte, nicht von statischen Kräften.

Diese Versuche haben zu einer Patentanmeldung durch die AEG am 22. Januar 1926 geführt.

Die Patentanmeldung hat folgenden Wortlaut:

Lautsprecher.

Sämtliche bisher gebauten Lautsprecher leiden an dem Fehler, daß zur Schwingungserregung der Luft Membranen mit Masse und Eigenelastizität Verwendung finden, so daß diese immer Eigenschwingungen besitzen, die eine vollkommen proportionale Wiedergabe der elektrischen Erregung nicht gestatten.

Nun ist seit langer Zeit bekannt, daß elektrostatische Spitzenentladungen die Eigenschaft besitzen, der Luft einen Bewegungsimpuls zu erteilen, und zwar hängt dieser Bewegungsimpuls von der Stärke der Spannung ab, sobald eine gewisse kritische Spannung überschritten ist, die bei den meisten Gasen 2000 und 3000 V beträgt. Überlagert man also einer derartigen konstanten Spannung den entsprechenden Wellenstrom, so wird die Luft in Bewegung gesetzt und hierdurch eine genaue Wiedergabe des Schalles erzielt werden.

Patentanspruch:

Einrichtung zur lautgetreuen Wiedergabe von Musik, Sprache und dgl., dadurch gekennzeichnet, daß einer, eine Spitzenentladung hervorrufenden Spannung die veränderliche Spannung der Tonfrequenzwelle überlagert wird. L. FLEISCHMANN.

Künstliches Tageslicht (J. W. T. WALSH, J. of Sci. Instrum. **1928**, H. 3, 81). Bei der Herstellung mancher Fabrikate kommt es auf genaue Einhaltung bestimmter Farbtöne an, so daß während der langen Wintermonate eine dem Tageslichte möglichst ähnliche Beleuchtung unerläßlich ist.

Zunächst ist zu sagen, daß das, was wir Tageslicht nennen, kein wohldefinierter Begriff ist, wie die folgende spektroskopische Zusammenstellung zeigt; als Vergleichslicht wurde Sonnenlicht um 9 Uhr morgens genommen.

	Rot	Grün	Blau
Neun-Uhr-Sonnenlicht	100	100	100
Licht bei bedecktem nördlichem Himmel	89	92	119
Licht bei blauem nördlichem Himmel	78	84	138

Bei der Herstellung der künstlichen Tageslichtbeleuchtung ist daher sehr auf den Zweck zu achten, dem diese zu dienen hat; je nachdem wird man diese einer der drei oben genannten Arten von Tageslicht anzupassen haben.

Man kennt zwei Methoden, welche mittels künstlicher Lichtquellen eine Annäherung an Tageslichtbeleuchtung ermöglichen:

a) Die „zusammensetzende" Methode. Man nimmt mehrere Lampen, von denen der eine Teil einen Überschuß im roten und gelben Ende des Spektrums hat, während der andere Teil einen solchen im grünen, blauen und violetten Ende besitzt. Praktisch stößt jedoch diese Methode auf Schwierigkeiten, da die einzelnen Farben im genau richtigen Verhältnis gemischt werden müssen.

b) Die „abziehende" Methode. Die gewöhnlichen und auch die Tageslichtlampen haben einen Überschuß an roten und gelben Strahlen. Diese werden dadurch entfernt, daß man die Lampen mit einem Deckglas umgibt, das rote und gelbe Strahlen stark absorbiert; oder aber man wendet indirekte Beleuchtung an, wobei die überschüssigen Strahlen von einem geeignet gewählten Reflektor absorbiert werden. Die Schwierigkeit der Herstellung von Gläsern, welche die verlangten Eigenschaften aufweisen, hat vielfach zur Anwendung von Reflektoren geführt. Ein großer Mangel der „abziehenden" Methode ist der Lichtverlust, der nur durch Erhöhung der blauen und violetten Strahlung der Lampen behoben werden könnte, was aber bis heute praktisch nicht gelungen ist. P. R.

Kurt Urban †. Am 20. August dieses Jahres verunglückte als ein Opfer der Wissenschaft Herr KURT URBAN, der, wie den Lesern dieser Zeitschrift erinnerlich sein wird (Naturwiss. **16**, 151, 1928), an der Fortsetzung und wissenschaftlichen Ausbeutung der FRANKLINschen Versuche nicht nur teilnahm, sondern auch zu diesen Forschungen mit den Anstoß gegeben hat.

Er stand im Alter von 24 Jahren und war gerade mit der Vollendung seiner Doktorarbeit beschäftigt, die mit den am Monte Generoso ausgeführten Messungen im Zusammenhang stehen sollte.

Bei der Ausführung von Montagearbeiten, die eine Zuleitung zur Antenne für besondere Meßzwecke betrafen, stürzte er an den Hängen des Monte Generoso ab und fand dabei einen sofortigen Tod.

Er war von leidenschaftlichem Interesse für diese Arbeiten beseelt und scheute dabei keinerlei Mühen und Gefahren, die naturgemäß mit der Beobachtung von bisher noch nie untersuchten, überaus hohen Spannungen verknüpft waren. Sein Ausscheiden bedeutet einen schwer zu ersetzenden Verlust.

Darüber hinaus ist sein Tod deshalb besonders beklagenswert, weil er durch seine Energie und Selbständigkeit in Verbindung mit trefflichen Charaktereigenschaften sicher ganz ungewöhnliche Entwicklungsmöglichkeiten besaß. W. NERNST. F. LANGE.

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter: Dr.-Ing. e. h. DR. ARNOLD BERLINER, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamerschen Buchdruckerei in Leipzig.